

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月9日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/104945 A1

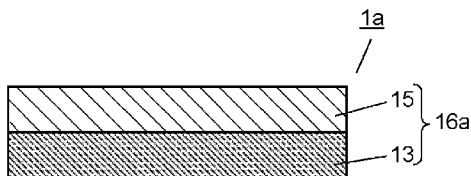
- (51) 国際特許分類:
H01L 41/187 (2006.01) G01C 19/5621 (2012.01)
B41J 2/045 (2006.01) H01L 41/08 (2006.01)
B41J 2/055 (2006.01) H01L 41/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/006402
- (22) 国際出願日: 2011年11月17日(17.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-021331 2011年2月3日(03.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 張替 貴聖 (HARIGAI, Takakiyo). 田中 良明 (TANAKA, Yoshiaki). 足立 秀明(ADACHI, Hideaki). 藤井 映志(FUJII, Eiji).
- (74) 代理人: 内藤 浩樹, 外(NAITO, Hiroki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

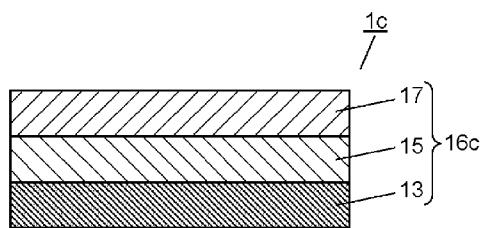
(54) Title: PIEZOELECTRIC THIN FILM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, INKJET HEAD, METHOD FOR FORMING IMAGE USING INKJET HEAD, ANGULAR VELOCITY SENSOR, METHOD FOR MEASURING ANGULAR VELOCITY USING ANGULAR VELOCITY SENSOR, PIEZOELECTRIC POWER GENERATION ELEMENT, AND METHOD FOR GENERATING POWER USING PIEZOELECTRIC POWER GENERATION ELEMENT

(54) 発明の名称: 圧電体薄膜とその製造方法、インクジェットヘッド、インクジェットヘッドを用いて画像を形成する方法、角速度センサ、角速度センサを用いて角速度を測定する方法、圧電発電素子ならびに圧電発電素子を用いた発電方法

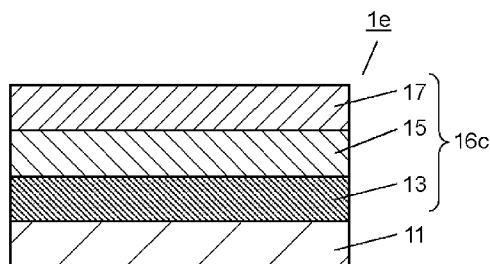
[図1A]



[図1B]



[図1C]



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a lead-free piezoelectric thin film containing a lead-free ferroelectric material and having a low dielectric loss and the same high piezoelectric performance as PZT, and to provide a method for manufacturing the lead-free piezoelectric thin film. This piezoelectric thin film has a layered structure. The layered structure has an electrode film and a $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ film having an orthorhombic crystal structure (where x represents a value from 0.03 to 0.15, inclusive).

(57) 要約: 本発明の目的は、非鉛強誘電材料を含み、低い誘電損失およびPZTと同一の高い圧電性能を有する非鉛圧電体薄膜およびその製造方法を提供することである。本発明の圧電体薄膜は積層構造を具備し、積層構造は、電極膜と、斜方晶構造を有する $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ 膜(xは0.03以上0.15以下の値を表す)とを、有している。

WO 2012/104945 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

圧電体薄膜とその製造方法、インクジェットヘッド、インクジェットヘッドを用いて画像を形成する方法、角速度センサ、角速度センサを用いて角速度を測定する方法、圧電発電素子ならびに圧電発電素子を用いた発電方法

技術分野

[0001] 本発明は、圧電体層を備える圧電体薄膜とその製造方法に関する。さらに、本発明は、当該圧電体薄膜を備えるインクジェットヘッドと当該ヘッドを用いて画像を形成する方法、当該圧電体薄膜を備える角速度センサと当該センサを用いて角速度を測定する方法ならびに当該圧電体薄膜を備える圧電発電素子と当該素子を用いた発電方法に関する。

背景技術

[0002] チタン酸ジルコン酸鉛（PZT： $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 、 $0 < x < 1$ ）は、大きな電荷を蓄えることができる代表的な強誘電材料である。PZTは、コンデンサおよび薄膜メモリに使用されている。PZTは、強誘電性に基づく焦電性および圧電性を有する。PZTは高い圧電性能を有する。組成の調整または元素の添加によって、PZTの機械的品質係数 Q_m は容易に制御され得る。これらが、センサ、アクチュエータ、超音波モータ、フィルタ回路および発振子へのPZTの応用を可能にしている。

[0003] しかし、PZTは多量の鉛を含む。近年、廃棄物からの鉛の溶出による、生態系および環境への深刻な被害が懸念されている。このため、国際的にも鉛の使用の制限が進められている。従って、PZTとは異なり、鉛を含有しない強誘電材料（非鉛強誘電材料）が求められている。

[0004] 現在開発が進められている非鉛（lead-free）強誘電材料の一例が、ビスマス（Bi）、ナトリウム（Na）、バリウム（Ba）およびチタン（Ti）からなるペロブスカイト型複合酸化物〔 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-y}$

Ba_yTiO_3 である。特許文献1および非特許文献1は、バリウム量 y ($= [\text{Ba} / (\text{Bi} + \text{Na} + \text{Ba})]$) が5~10%である場合に、当該強誘電材料が、およそ125 pC/Nの圧電定数 d_{33} を有し、高い圧電性能を有することを開示している。ただし、当該強誘電体材料の圧電性能は、PZTの圧電性能より低い。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平4-60073号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：T. Takenaka et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, No. 9B, (1991), pp. 2236-2239

発明の概要

[0007] 本発明の目的は、非鉛強誘電材料を含み、低い誘電損失およびPZTと同一の高い圧電性能を有する非鉛圧電体薄膜およびその製造方法を提供することである。

[0008] 本発明の他の目的は、当該非鉛圧電体薄膜を備えるインクジェットヘッド、角速度センサおよび圧電発電素子を提供することである。本発明のさらに他の目的は、当該インクジェットヘッドを用いて画像を形成する方法、当該角速度センサを用いて角速度を測定する方法および当該圧電発電素子を用いた発電方法を提供することである。

[0009] 本発明の目的は、非鉛強誘電材料を含み、低い誘電損失およびPZTと同一の高い圧電性能を有する非鉛圧電体薄膜およびその製造方法を提供することである。

[0010] 本発明の圧電体薄膜は積層構造を具備し、積層構造は、電極膜と、斜方晶構造を有する $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は0.03以上0.15以下の値を表す) とを、有している。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1A]図 1 Aは、本発明の圧電体薄膜の一例を模式的に示す断面図である。
- [図1B]図 1 Bは、本発明の圧電体薄膜の別の一例を模式的に示す断面図である。
- [図1C]図 1 Cは、本発明の圧電体薄膜のまた別の一例を模式的に示す断面図である。
- [図2]図 2は、本発明のインクジェットヘッドの一例を模式的に示す、部分的に当該インクジェットヘッドの断面が示された斜視図である。
- [図3]図 3は、図 2に示すインクジェットヘッドにおける、圧力室部材およびアクチュエータ部を含む要部を模式的に示す図で、部分的に当該要部の断面が示された分解斜視図である。
- [図4A]図 4 Aは、図 2に示すインクジェットヘッドにおける、圧力室部材およびアクチュエータ部を含む要部の一例を模式的に示す断面図である。
- [図4B]図 4 Bは、図 2に示すインクジェットヘッドにおける、圧力室部材およびアクチュエータ部を含む要部の別の一例を模式的に示す断面図である。
- [図5A]図 5 Aは、図 2に示すインクジェットヘッドを製造する方法の一例における、圧電体層を含む積層体の形成工程を模式的に示す断面図である。
- [図5B]図 5 Bは、図 2に示すインクジェットヘッドを製造する方法の一例における、後に圧力室部材となる部材の形成工程を模式的に示す断面図である。
- [図5C]図 5 Cは、図 2に示すインクジェットヘッドを製造する方法の一例における、接着層を形成する工程を模式的に示す断面図である。
- [図6A]図 6 Aは、図 2に示すインクジェットヘッドを製造する方法の一例における、図 5 Aに示す工程で形成した積層体と図 5 Bに示す工程で形成した部材とを接合する工程を模式的に示す断面図である。
- [図6B]図 6 Bは、図 2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、図 6 Aに示す工程に続く工程（中間層のエッチング工程）を模式的に示す断面図である。

[図7A]図7 Aは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、図6 Bに示す工程に続く工程（下地基板の除去工程）を模式的に示す断面図である。

[図7B]図7 Bは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、図7 Aに示す工程に続く工程（個別電極層の形成工程）を模式的に示す断面図である。

[図8A]図8 Aは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、図7 Bに示す工程に続く工程（圧電体層の微細加工工程）を模式的に示す断面図である。

[図8B]図8 Bは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、図8 Aに示す工程に続く工程（基板の切断工程）を模式的に示す断面図である。

[図9A]図9 Aは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、インク流路部材およびノズル板の準備工程を模式的に示す断面図である。

[図9B]図9 Bは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、インク流路部材とノズル板との接合工程を模式的に示す断面図である。

[図9C]図9 Cは、図2に示すインクジェットヘッドの製造方法の一例における、アクチュエータ部と圧力室部材との接合体と、インク流路部材とノズル板との接合体との接合工程を模式的に示す断面図である。

[図9D]図9 Dは、図5 A～図9 Cに示す工程によって得たインクジェットヘッドを模式的に示す断面図である。

[図10]図1 0は、圧力室部材とする基板上に、アクチュエータ部とする積層体を配置した一例を模式的に示す平面図である。

[図11]図1 1は、本発明のインクジェットヘッドの別の一例を模式的に示す断面図である。

[図12A]図1 2 Aは、図1 1に示すインクジェットの製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

[図12B]図12Bは、図11に示すインクジェットの製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

[図13A]図13Aは、本発明の角速度センサの一例を模式的に示す斜視図である。

[図13B]図13Bは、本発明の角速度センサの別の一例を模式的に示す斜視図である。

[図14A]図14Aは、図13Aに示す角速度センサにおける断面E1を示す断面図である。

[図14B]図14Bは、図13Bに示す角速度センサにおける断面E2を示す断面図である。

[図15A]図15Aは、本発明の圧電発電素子の一例を模式的に示す斜視図である。

[図15B]図15Bは、本発明の圧電発電素子の別の一例を模式的に示す斜視図である。

[図16A]図16Aは、図15Aに示す圧電発電素子における断面F1を示す断面図である。

[図16B]図16Bは、図15Bに示す圧電発電素子における断面F2を示す断面図である。

[図17]図17は、実施例1～4および比較例1～2として作製した圧電体薄膜のX線回折プロファイルを示す図である。

[図18]図18は、圧電体材料の結晶構造を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態を説明する。以下の説明では、同一の部材に同一の符号を与える。これにより、重複する説明が省略され得る。

[0013] [圧電体薄膜、圧電体薄膜の製造方法]

図1Aは、本発明による圧電体薄膜の一形態を示す。図1Aに示される圧電体薄膜1aは、積層構造16aを有する。積層構造16aは、電極膜13および(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15を、この順に具備する。

積層されたこれらの膜13および15は互いに接する。当該(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15は、圧電体層である。当該(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15は、(1-x)(Na, Bi)TiO₃-xBaTiO₃ (0.03 ≤ x ≤ 0.15)の組成を有し、かつ斜方晶構造を有する。このため、圧電体薄膜1aは、鉛を含有しないにも拘わらず、低い誘電損失およびPZTと同一の高い圧電性能を有する。

[0014] 電極膜13の例は、以下の(1)および(2)である。

(1) 白金(Pt)薄膜、パラジウム(Pd)薄膜、イリジウム(Ir)薄膜、金(Au)薄膜のような金属薄膜、および

(2) 酸化ニッケル(NiO)薄膜、酸化ルテニウム(RuO₂)薄膜、酸化イリジウム(IrO₂)薄膜、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO₃)薄膜、およびニッケル酸ランタン(LaNiO₃)薄膜のような酸化物導電体薄膜。

[0015] 2層以上のこれらの薄膜もまた、用いられ得る。

[0016] この中でも、LaNiO₃膜13が好ましい。LaNiO₃膜13は、化学式ABO₃により表されるペロブスカイト型の結晶構造を有する。当該結晶構造の格子定数は0.384nm(擬立方晶)である。このため、LaNiO₃膜13は、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に対する良好な格子整合性を有する。

[0017] 電極膜13は、微量の不純物を含み得る。当該不純物は、典型的には、Laを置換する希土類元素である。

[0018] LaNiO₃は酸化物導電体である。電極膜13は、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に電圧を印加するために用いられる電極層として機能し得る。LaNiO₃に代えて、ペロブスカイト構造を有するSrRuO₃膜は、良好な電気伝導性を持つことから好ましい。

[0019] 電極膜13は、典型的にはスパッタリングにより形成され得る。電極膜13は、パルスレーザー堆積法(PLD法)、化学気相成長法(CVD法)、ゾルゲル法、およびエアロゾル堆積法(AD法)のような薄膜形成手法によ

っても形成され得る。

[0020] 圧電体薄膜を製造する本発明の方法によれば、スパッタリング法により、Pt、 LaNiO_3 、または SrRuO_3 から形成された電極膜13が形成される。

[0021] 電極膜13の上に、スパッタリングにより、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15が形成される。

[0022] $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3$ のストイキオメトリ（化学量論的組成）では、Na、Bi、Ti、およびOの量は、それぞれ、0.5、0.5、1、および3である。しかし、本発明はこれらの値に限定されない。

[0023] すなわち、Na量が「0.5」より小さくても（Na欠損）、Bi量が「0.5」より大きくても（Bi過剰）、またはNa欠損かつBi過剰の両者が満たされても、圧電体薄膜の結晶性は向上し得、かつ良好な圧電性能が得られ得る。

[0024] チタン酸ナトリウム・ビスマスの酸素量を表す値「3」は、誤差を含み得る。Naの量、Biの量、およびTiの量がそれぞれ0.5、0.5、および1であっても、Oの量が値「3」に一致するとは限らない。圧電体薄膜では、O量が3よりも小さくなり易い。同様に、 BaTiO_3 の酸素量を表す値「3」も誤差を含み得る。

[0025] $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15の厚みは限定されない。当該厚みは、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15が薄くても、当該膜が低い誘電損失および高い圧電性能を有する。

[0026] $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15は、化学式 ABO_3 により表されるペロブスカイト型の結晶構造を有する。サイトAおよびサイトBは、単独または複数の元素の配置に応じて、それぞれ2価および4価の平均価数を有する。サイトAはBi、NaおよびBaである。サイトBはTiである。

$(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15は、微量の不純物を含み得る。当該不純物は、典型的には、サイトAにおけるNaを置換するLiおよびK

ならびにBaを置換するSrおよびCaであり得る。当該不純物は、典型的には、サイトBにおけるTiを置換するZrであり得る。その他の当該不純物は、例えば、Mn、Fe、NbおよびTaであり得る。いくつかの不純物は、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15の結晶性および圧電性能を向上し得る。

[0027] 電極膜13と(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15の間には、必要に応じて、他の膜がさらに挟まれ得る。当該膜は、例えば、Pt膜、LaNiO₃膜、またはSrRuO₃膜であり得る。

[0028] (Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15は、典型的にはスパッタリング法により形成され得る。(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15は、(001)配向を有する限り、例えば、PLD法、CVD法、ゾルゲル法、AD法のような他の薄膜形成手法によっても形成され得る。

[0029] 図1Bは、本発明による圧電体薄膜の別の形態を示す。図1Bに示される圧電体薄膜1cは、積層構造16cを有する。積層構造16cは、図1Aに示される多層構造16aに、導電膜17をさらに含む構造である。当該導電膜17は、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15上に形成されている。具体的には、積層構造16cは、電極膜13と、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15と、導電膜17とをこの順に有する。積層されたこれらの膜は互いに接する。

[0030] 圧電体薄膜1cでは、電極膜13および導電膜17の間に、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15が挟まれている。電極膜13および導電膜17は、圧電体層である(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に電圧を印加する電極層として機能し得る。

[0031] 導電膜17は、導電性を有する材料により構成される。当該材料の例は、低い電気抵抗を有する金属である。当該材料は、NiO、RuO₂、IrO₃、SrRuO₃、およびLaNiO₃のような酸化物導電体であり得る。導電膜17は、2種以上のこれらの材料により構成され得る。導電膜17と(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15との間に、両者の密着性を向上させ

る密着層が配置され得る。密着層の材料の例は、チタン (Ti) である。当該材料は、タンタル (Ta)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr)、またはこれらの化合物であり得る。密着層は、2種以上のこれらの材料により構成され得る。密着層は、導電膜17と (Na, Bi) TiO₃-BaTiO₃膜15との密着性に応じて、省略され得る。

[0032] 図1Bに示される圧電体薄膜1cは、電極膜13上に、(Na, Bi) TiO₃-BaTiO₃膜15、および導電膜17を順に形成することにより、製造され得る。導電膜17は、例えば、スパッタリング法、PLD法、CVD法、ゾルゲル法、またはAD法のような薄膜形成手法により形成され得る。

[0033] 圧電体薄膜を製造する本発明の方法は、(Na, Bi) TiO₃-BaTiO₃膜15上に導電膜17を形成する工程をさらに包含し得る。こうして、図1Bに示される圧電体薄膜1cが製造され得る。

[0034] 本発明の圧電体薄膜は、図1Cに示すように、基板11をさらに備え得る。電極膜13は当該基板上に形成される。

[0035] 図1Cに示される圧電体薄膜1eでは、図1Bに示される積層構造16cが基板11上に形成されている。

[0036] 基板11は、シリコン (Si) 基板またはMgO基板であり得る。Si単結晶基板が好ましい。

[0037] 基板11と積層構造16cとの間 (より具体的には、基板11と電極膜13との間) に、両者の密着性を向上させる密着層が配置され得る。ただし、密着層は導電性を必要とする。密着層の材料の例は、Tiである。当該材料は、Ta、Fe、Co、Ni、Crまたはこれらの化合物であり得る。密着層は、2種以上のこれらの材料により構成され得る。密着層は、基板11と積層構造16cとの密着性に応じて、省略され得る。

[0038] 図1Cに示す圧電体薄膜1eは、基板11上に、電極膜13、(Na, Bi) TiO₃-BaTiO₃膜15、および導電膜17を順に形成して、製造され得る。

- [0039] 圧電体薄膜を製造する本発明の方法は、電極膜 1 3 を基板 1 1 上に形成する工程を包含し得る。
- [0040] 図 1 A～図 1 C に示される圧電体薄膜 1 a～1 e は、下地基板を用いて製造され得る。具体的には、当該圧電体薄膜 1 a～1 e は、下地基板上に積層構造 1 6 a～1 6 c を形成した後、当該下地基板を除去することによって製造され得る。当該下地基板は、エッチングのような公知の手法により除去され得る。
- [0041] 図 1 C に示される圧電体薄膜 1 e も、下地基板を用いて製造され得る。具体的な一形態では、下地基板が基板 1 1 を兼ねる具体的な別の形態では、下地基板上に積層構造 1 6 c を形成した後、当該下地基板を除去し、さらに、別途準備した基板 1 1 上に積層構造 1 6 c を配置することによって、当該圧電体薄膜 1 e は製造され得る。
- [0042] 下地基板は、MgO のような NaCl 型構造を有する酸化物基板；SrTiO₃、LaAlO₃、および NdGaO₃ のようなペロブスカイト型構造を有する酸化物基板；Al₂O₃ のようなコランダム型構造を有する酸化物基板；MgAl₂O₄ のようなスピネル型構造を有する酸化物基板；TiO₂ のようなルチル型構造を有する酸化物基板；および、(La, Sr)(Al, Ta)O₃、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) のような立方晶系の結晶構造を有する酸化物基板；であり得る。下地基板は、ガラス基板；アルミナのようなセラミクス基板；および、ステンレスのような金属基板；の表面に、NaCl 型の結晶構造を有する酸化物薄膜を積層することによって形成され得る。この場合、当該酸化物薄膜の表面に、電極膜 1 3 が形成され得る。酸化物薄膜の例は、MgO 薄膜、NiO 薄膜、および酸化コバルト (CoO) 薄膜である。
- [0043] 圧電体薄膜を製造する本発明の方法は、上述したように、下地基板上に、直接あるいは他の膜を介して、電極膜 1 3 を形成する工程を包含し得る。下地基板は基板 1 1 を兼ね得る下地基板は除去された後、他の基板は配置され得る。このとき、当該他の基板は、電極膜 1 3 に接するように配置され得る

。当該他の基板は、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ 膜15に接するように配置され得る。後者によれば、当該他の基板上に、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ 膜15および電極膜13がこの順に積層された、圧電体薄膜が得られる。

[0044] [インクジェットヘッド]

以下、本発明のインクジェットヘッドを、図2～図12Bを参照しながら説明する。

[0045] 図2は、本発明のインクジェットヘッドの一形態を示す。図3は、図2に示されるインクジェットヘッド100における、圧力室部材およびアクチュエータ部を含む要部を示す分解図である。

[0046] 図2および図3における符号Aは、圧力室部材を指し示す。圧力室部材Aは、その厚み方向（図の上下方向）に貫通する貫通孔101を具備する。図3に示される貫通孔101は、圧力室部材Aの厚み方向に切断された当該貫通孔101の一部である。符号Bは、圧電体薄膜および振動層を具備するアクチュエータ部を指し示す。符号Cは、共通液室105およびインク流路107を具備するインク流路部材Cを指し示す。圧力室部材A、アクチュエータ部Bおよびインク流路部材Cは、圧力室部材Aがアクチュエータ部Bおよびインク流路部材Cに挟まれるように、互いに接合している。圧力室部材A、アクチュエータ部Bおよびインク流路部材Cが互いに接合した状態で、貫通孔101は、共通液室105から供給されたインクを収容する圧力室102を形成する。

[0047] アクチュエータ部Bが具備する圧電体薄膜および振動層は、平面視において圧力室102と重複する。図2および図3における符号103は、圧電体薄膜の一部である個別電極層を指し示す。図2に示されるように、インクジェットヘッド100は、平面視においてジグザグ状に配置された2以上の個別電極層103を、即ち、圧電体薄膜を、具備する。

[0048] インク流路部材Cは、平面視においてストライプ状に配置された2以上の共通液室105を具備する。1つの共通液室105は、平面視において2以

上の圧力室102と重複する。共通液室105は、インクジェットヘッド100におけるインク供給方向（図2における矢印方向）に伸びている。インク流路部材Cは、共通液室105内のインクを圧力室102に供給する供給口106と、圧力室102内のインクをノズル孔108から吐出するインク流路107とを具備する。通常、1つの供給口106および1つのノズル孔108が、1つの圧力室102に対応付けられている。ノズル孔108は、ノズル板Dに形成されている。ノズル板Dは、圧力室部材Aとともにインク流路部材Cを挟むように、インク流路部材Cに接合している。

[0049] 図2における符号EはICチップを指し示す。ICチップEは、アクチュエータ部Bの表面に露出する個別電極層103に、ボンディングワイヤBWを介して電氣的に接続されている。図2を明瞭にするために、一部のボンディングワイヤBWのみが図2に示される。

[0050] 図4Aおよび図4Bは、圧力室部材Aおよびアクチュエータ部Bを含む要部の構成を示す。図4Aおよび図4Bは、圧力室部材Aおよびアクチュエータ部Bにおける、インク供給方向（図2における矢印方向）に直交する断面を示す。アクチュエータ部Bは、第1の電極（個別電極層103）および第2の電極（共通電極層112）に挟まれた圧電体層15を有する圧電体薄膜104（104a～104d）を具備する。1つの個別電極層103は、1つの圧電体薄膜104a～104dに対応付けられている。共通電極層112は、圧電体薄膜104a～104dに共通する電極である。

[0051] 図4Aに示される圧電体薄膜104は、図1Bに示される積層構造16cを有する。当該構造は、個別電極層103である電極膜13、圧電体層である(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および共通電極層112である導電膜17を、電極膜13側から、この順に具備する。

[0052] 図4Bに示される圧電体薄膜104は、図1Bに示される積層構造16cを有する。当該構造は、個別電極層103である金属電極膜（Pt膜が好ましい）12および電極膜13、圧電体層である(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および共通電極層112である導電膜17を、有する。

- [0053] 図4Aおよび図4Bに示される圧電体薄膜104において、金属電極膜12、電極膜13、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15、および導電膜17は、基本的に、その好ましい形態を含め、本発明の圧電体薄膜に関する上述の説明のとおりである。
- [0054] 共通電極層112である導電膜17は、導電性材料からなる密着層を表面に有するPt膜であり得る。当該導電性材料は、Tiが好ましい。なぜなら、Tiは、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15に対して高い密着性を有し、圧電体層と共通電極層との密着層として良好に機能し得るからである。
- [0055] 第1の電極および第2の電極の間に印加される電圧が圧電体層15の変形を誘起し得る限り、第1の電極および第2の電極のいずれもが個別電極層であり得る。すなわち、本発明のインクジェットにおける圧電体薄膜は、共通電極層112、圧電体層である $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15および個別電極層103を、この順に具備し得る。この場合、第1の電極である共通電極層112は電極膜13からなる。個別電極層103は、導電膜17からなる。
- [0056] 個別電極層103は0.05 μm 以上1 μm 以下の厚みを有することが好ましい。 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15は0.5 μm 以上5 μm 以下の厚みを有することが好ましい。共通電極層112は0.05 μm 以上0.5 μm 以下の厚みを有することが好ましい。
- [0057] アクチュエータ部Bは、振動層111をさらに具備する。振動層111は、圧電体薄膜104の共通電極層112に接合している。振動層111は、圧電効果による圧電体薄膜104の変形に応じて、振動層111の膜厚方向に変位する。個別電極層103および共通電極層112を介する圧電体層15への電圧の印加が、圧電効果による圧電体薄膜104の変形をもたらす。
- [0058] 圧力室部材Aは、中間層113および接着層114を介して振動層111に接合している。圧力室部材Aおよび圧電体薄膜104が、振動層111の間に挟んでいる。

- [0059] (1) 圧電効果による圧電体薄膜 104 の変形に応じて振動層 111 が変位し、
- (2) 振動層 111 の変位に応じて圧力室 102 の容積が変化し、かつ、
- (3) 圧力室 102 の容積の変化に応じて圧力室 102 内のインクが吐出し得る限り、振動層 111 の構成、圧電体薄膜 104 と振動層 111 との間の接合の状態、ならびに振動層 111 と圧力室部材 A との間の接合の状態は、限定されない。図 4 A および図 4 B では、振動層 111 は圧力室 102 の壁面を構成している。
- [0060] 振動層 111 を構成する材料は、例えば、Cr である。当該材料は、Ni、アルミニウム (Al)、Ta、タングステン (W)、シリコン、あるいはこれらの元素の酸化物、窒化物 (例えば、二酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化シリコン) であり得る。振動層 111 の厚みは、2 μ m 以上 5 μ m 以下が好ましい。
- [0061] 接着層 114 を構成する材料は、例えば、接着剤または粘着剤である。当業者は、接着剤および粘着剤の種類を適切に選択し得る。
- [0062] 中間層 (縦壁) 113 は、圧力室部材 A が接着層 114 を介して振動層 111 に接合する際に、圧力室 102 に露出する振動層 111 の一部分に接着層 114 が付着することを防ぐ。当該一部分に付着した接着剤は、振動層 111 の変位を妨げる。中間層 113 を構成する材料は、インクジェットヘッド 100 の機能が維持される限り、限定されない。中間層 113 の材料は、例えば、Ti である。中間層 113 は、省略され得る。
- [0063] 圧力室部材 A は、隣り合う圧力室 102 間に区画壁 102 a を有する。
- [0064] 図 2 に示されるインクジェットヘッド 100 を製造する方法の一例を、図 5 A ~ 図 10 を参照しながら説明する。
- [0065] 最初に、図 5 A に示されるように、下地基板 120 の上に、電極膜 13、(Bi, Na, Ba) TiO₃ 膜 (圧電体層) 15、導電膜 17、振動層 111 および中間層 113 をこの順に形成して、積層体 132 を得る。各層 (膜) を形成する薄膜形成手法は特に限定されない。当該手法の例は、PLD 法

、CVD法、ゾルゲル法、AD法、スパッタリング法である。当該手法は、スパッタリング法が好ましい。

[0066] 積層体132の形成とは別に、後に圧力室部材Aとなる部材を形成する。この部材は、例えば、Si基板（好ましくはSi単結晶基板）を微細加工して形成し得る。Si基板のサイズは、下地基板120のサイズよりも大きいことが好ましい（図10参照。図10における符号130が、Si基板。符号130は、Si基板以外の他の基板であり得る）。より具体的には、図5Bに示されるように、複数の貫通孔101が基板130に形成される。貫通孔101は、この部材が、別途形成したアクチュエータ部およびインク流路部材に接合した後、圧力室102として機能する。図5Bでは、1つの貫通孔群が4つの貫通孔101から構成される。基板130は、複数の当該貫通孔群を具備する。第1区画壁102aは、1つの貫通孔群に属する隣接する2つの貫通孔101を区分する。隣接する2つの貫通孔群を、第2区画壁102bが区分する。第2区画壁102bは、第1区画壁102aが有する幅の2倍以上の幅を有することが好ましい。貫通孔101は公知の微細加工手法により、基板130に設けられ得る。当該手法は、例えば、パターニングとエッチングとの組み合わせであり得る。エッチングは、ケミカルエッチングまたはドライエッチングであり得る。貫通孔101の形状は、望まれる圧力室102の形状に対応付けられ得る。以下、第1区画壁102aおよび第2区画壁102bを、まとめて区画壁102と呼ぶ。

[0067] 次に、図5Cに示されるように、区画壁102の上に接着層114を形成する。接着層114の形成方法は限定されない。当該方法は、例えば、電着法であり得る。

[0068] その後、図6Aに示されるように、基板130は積層体132に接合する。当該接合によって、中間層113が基板130および積層体132の間に挟まれる。基板130のサイズが下地基板120のサイズよりも大きい場合、図10に示されるように、複数の積層体132（図10に示される例では14の積層体。図10では、積層体132が具備する下地基板120が見え

ている)が基板130に接合し得る。図6Aでは、基板130に2つの積層体132が接合する。図6Aでは、2つの積層体132の中心は、第2区画壁102bの延長線上に位置する。基板130の積層体132への接合により、導電膜17は共通電極層112となる。

[0069] 接着層114が熱硬化性の接着剤により構成される場合、基板130が積層体132に接合した後、熱を加えて接着層114を完全に硬化させることが好ましい。接合時に貫通孔101にはみ出した接着層114は、プラズマ処理によって除去され得る。

[0070] 次に、図6Bに示されるように、区画壁102をマスクとして用いて中間層113をエッチングする。当該エッチングは、貫通孔101の断面の形状に合致させるように行う。これにより、振動層111が貫通孔101に露出する。当該エッチングによって、中間層113は、平面視において区画壁102と同一の形状に変化する。中間層113は、区画壁102および接着層114とともに、縦壁を構成する。このようにして、基板130、中間層113および接着層114を具備する圧力室部材Aが形成される。

[0071] 図5B~図6Bに示される例では、貫通孔101が形成された基板130が、圧電体層15を含む積層体132に接合する。この手順に代えて、貫通孔101を具備しない基板130が積層体132に接合し、そして当該基板130に貫通孔101を形成して振動層111を露出させることによっても、圧力室部材Aは形成され得る。

[0072] その後、図7Aに示されるように、下地基板120が、例えば、エッチングにより除去される。

[0073] 次に、図7Bに示されるように、フォトリソグラフィとエッチングとを組み合わせた微細加工によって、電極膜13は、2以上の個別電極層103に変化する。各個別電極層103は、平面視において、個々の貫通孔101に対応付けられる。

[0074] その後、図8Aに示されるように、 $(Na, Bi)TiO_3 - BaTiO_3$ 膜15が微細加工される。微細加工した $(Na, Bi)TiO_3 - BaTiO_3$

膜15は、平面視において個別電極層103の形状と同一の形状を有する。当該微細加工では、平面視における各層（膜）の中心が貫通孔101の中心に高い精度で一致することが好ましい。このようにして、個別電極層103（電極膜13）、 $(Na, Bi)TiO_3-BaTiO_3$ 膜15、および共通電極層112（導電膜17）から構成される圧電体薄膜104と、振動層111とを備えるアクチュエータ部Bが形成される。

[0075] 次に、図8Bに示されるように、共通電極層112、振動層111および基板130を、第2区画壁102bごとに切断して、2以上の部材133を得る。1つの部材133は、アクチュエータ部Bと、2以上の貫通孔101を有する圧力室部材Aとを具備している。アクチュエータ部Bは圧力室部材Aに接合している。

[0076] 上述した各手順とは別に、図9Aに示されるように、共通液室105、供給口106およびインク流路107を具備するインク流路部材Cと、ノズル孔108を具備するノズル板Dとが準備される。

[0077] 次に、図9Bに示されるように、インク流路部材Cの主面に垂直な方向から見てインク流路107がノズル孔108に重複するように、インク流路部材Cをノズル板Dに接合して接合体を得る。インク流路107に、ノズル孔108の全体が露出することが好ましい。両部材の接合方法は限定されず、例えば、接着剤が用いられ得る。

[0078] その後、図9Cに示されるように、部材133は、図9Bに示される工程で準備した接合体に接合する。より具体的には、圧力室部材Aにおけるアクチュエータ部B側とは反対側の面が、インク流路部材Cにおけるノズル板D側とは反対側の面に接合する。接合時にはアライメント調整が行われ、当該接合によって貫通孔101を圧力室102として機能させる。接合方法は限定されず、例えば、接着剤が用いられ得る。このようにして、図9D（図2）に示されるインクジェットヘッド100が得られる。

[0079] 図11は、本発明の他のインクジェットヘッドを示す。図11に示されるインクジェットヘッド141は、図2～図4に示されるインクジェットヘッ

ド100と比較して、簡易な構造を有する。具体的には、インクジェットヘッド100からインク流路部材Cが除去されている。

[0080] 図11に示されるインクジェットヘッド141は、以下の(1)～(6)を除き、図2～図4に示されるインクジェットヘッド100と同一である：
(1) インク流路部材Cがなく、そしてノズル孔108を具備するノズル板Dが、直接、圧力室部材Aに接合している；(2) 中間層113がなく、そして振動層111が、直接、圧力室部材Aに接合している；(3) 振動層111と共通電極層112との間に密着層142が配置されており、当該密着層142がこれらの間の密着性を向上させている；(4) 共通電極層112が、電極膜13である；(5) 個別電極層103が導電膜17である；(6) 共通電極層112側から、共通電極層112（電極膜13）、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および個別電極層103（導電膜17）が順に積層されている。

[0081] 共通電極層112は、第1の電極として機能する。個別電極層103は、第2の電極として機能する。密着層142を構成する材料は、例えば、Tiである。

[0082] 図11に示されるインクジェットヘッド141は、例えば、図12Aおよび図12Bに示される方法によって製造され得る。最初に、図12Aに示されるように、基板130の一方の主面に、振動層111、密着層142、共通電極層112（電極膜13）、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15、および導電膜17を、この順に形成する。各層（膜）の形成手法は、上述したとおりである。当該手法は、スパッタリング法が好ましい。

[0083] この実施形態では、基板130がSiである場合、当該基板の表面を酸化することによって、二酸化シリコンにより構成される振動層111を形成し得る。このとき、振動層111の厚みは、0.5～10μmであり得る。

[0084] 次に、図12Bに示されるように、基板130において圧力室102が形成される位置に貫通孔101が形成される。次に、基板130の主面に垂直な方向から見て、貫通孔101の中心が、導電膜17、(Na, Bi)Ti

$O_3-BaTiO_3$ 膜15の中心に一致するように、これらの層に微細加工が施される。当該微細加工によって、導電膜17が個別電極層103に変化する。貫通孔101の形成および各層の微細加工には、パターニングとエッチングとを組み合わせた公知の微細加工手法が用いられ得る。パターニングには、レジストのスピコートが用いられ得る。エッチングはドライエッチングが好ましい。貫通孔101の形成には異方性ドライエッチングが好ましい。ドライエッチングでは、フッ素原子を含む有機ガスとアルゴンとの混合ガスが使用され得る。異方性ドライエッチングでは、当該混合ガスが、さらに六フッ化硫黄ガスを含み得る。

[0085] 最後に、基板130は、別途形成しておいたノズル孔108を有するノズル板と接合し、図11に示されるインクジェットヘッド141を得る。接合時には、アライメント調整が行われ、これらの接合によって貫通孔101を圧力室102として機能させる。接合する方法は限定されず、例えば、接着剤が用いられ得る。ノズル孔108は、リソグラフィ法、レーザー加工法、放電加工法のような微細加工手法により、ノズル板に形成し得る。

[0086] [インクジェットヘッドを用いた画像形成方法]

本発明の画像を形成する方法は、上述した本発明のインクジェットヘッドにおいて、第1および第2の電極（すなわち、個別電極層および共通電極層）を介して圧電体層に電圧を印加し、圧電効果により振動層を当該層の膜厚方向に変位させて圧力室の容積を変化させる工程、ならびに当該変位により圧力室からインクを吐出させる工程を含有する。

[0087] 紙のような画像形成対象物とインクジェットヘッドとの間の相対位置を変化させながら、圧電体層に印加する電圧を変化させてインクジェットヘッドからのインクの吐出タイミングおよび吐出量を制御することによって、対象物の表面に画像が形成される。本明細書において用いられる用語「画像」は、文字を含む。換言すれば、本発明の画像を形成する方法により、紙のような印刷対象物に、文字、絵、図形などが印刷される。当該方法では、高い表現力を有する印刷をなし得る。

[0088] [角速度センサ]

図13A、図13B、図14Aおよび図14Bは、本発明の角速度センサの一例を示す。図14Aは、図13Aに示される角速度センサ21aの断面E1を示す。図14Bは、図13Bに示される角速度センサ21bの断面E2を示す。図13A～図14Bに示される角速度センサ21a、21bは、いわゆる音叉型角速度センサである。これは車両用ナビゲーション装置およびデジタルスチルカメラの手ぶれ補正センサに使用され得る。

[0089] 図13A～図14Bに示される角速度センサ21a、21bは、振動部200bを有する基板200と、振動部200bに接合された圧電体薄膜208とを備える。

[0090] 基板200は、固定部200aと、固定部200aから所定の方向に伸びた一对のアーム（振動部200b）とを具備する。振動部200bが延びる方向は、角速度センサ21が測定する角速度の回転中心軸Lが延びる方向と同一である。具体的には、当該方向は、図13A、13BではY方向である。基板200の厚み方向（図13A、13BにおけるZ方向）から見て、基板200は2本のアーム（振動部200b）を有する音叉の形状を有している。

[0091] 基板200を構成する材料は限定されない。当該材料は、例えば、Si、ガラス、セラミクス、金属である。基板200は、Si単結晶基板であり得る。基板200の厚みは、角速度センサ21a、21bとしての機能が発現できる限り、限定されない。より具体的には、基板200の厚みは0.1mm以上0.8mm以下である。固定部200aの厚みは、振動部200bの厚みと異なり得る。

[0092] 圧電体薄膜208は、振動部200bに接合している。圧電体薄膜208は、圧電体層である(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15と、第1の電極202、および第2の電極205、を備える。圧電体層15は、第1の電極202および第2の電極205の間に挟まれている。圧電体薄膜208は、第1の電極202、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15、およ

び第2の電極205が、この順に積層された積層構造を有する。

[0093] 図13Aおよび図14Aに示される圧電体薄膜208では、第1の電極202は、金属電極膜(Pt膜が好ましい)12および電極膜13の積層体である。電極膜13が(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に接する。当該圧電体薄膜208は、電極膜13、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および第2の電極205が、この順に積層された積層構造を有する。

[0094] 図13Bおよび図14Bに示される圧電体薄膜208では、第1の電極202は、電極膜13である。当該圧電体薄膜208は、電極膜13、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および第2の電極205が、この順に積層された積層構造を有する。すなわち、図13Bおよび図14Bに示される圧電体薄膜208は、第2の電極205を導電膜17と考えて、図1Bに示される圧電体薄膜1cと同一である。

[0095] 図13A~図14Bに示される圧電体薄膜208において、電極膜13、および(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15は、その好ましい形態を含め、基本的に、本発明の圧電体薄膜に関する上述の説明のとおりである。

[0096] 第2の電極205を構成する材料は限定されず、例えば、Cuである。Cu電極は、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に対する高い密着性を有することから、好ましい。第2の電極205は、導電性材料からなる密着層を表面に有するPt電極膜またはAu電極膜であり得る。密着層を構成する材料は、例えば、Tiである。Tiは、(Bi, Na, Ba)TiO₃膜に対する高い密着性を有する。

[0097] 第2の電極205は、駆動電極206およびセンス電極207を含む電極群を具備する。駆動電極206は、振動部200bを発振させる駆動電圧を圧電体層15に印加する。センス電極207は、振動部200bに加わった角速度によって振動部200bに生じた変形を測定する。振動部200bの発振方向は、通常、その幅方向(図13A、13BにおけるX方向)である。より具体的には、図13A~図14Bに示される角速度センサでは、一对の駆動電極206が、振動部200bの幅方向に対する両端部に、振動部2

00bの長さ方向（図13A、13BのY方向）に沿って設けられている。1本の駆動電極206が、振動部200bの幅方向に対する一方の端部に設けられ得る。図13A～図14Bに示される角速度センサでは、センス電極207は、振動部200bの長さ方向に沿って設けられており、かつ一對の駆動電極206の間に挟まれている。複数のセンス電極207が、振動部200b上に設けられ得る。センス電極207によって測定される振動部200bの変形は、通常、その厚み方向（図13A、13BにおけるZ方向）の撓みである。

[0098] 本発明の角速度センサでは、第1の電極および第2の電極から選ばれる一方の電極が、駆動電極とセンス電極とを含む電極群により構成され得る。図13A～図14Bに示される角速度センサ21a、21bでは、第2の電極205が当該電極群により構成される。当該角速度センサとは異なり、第1の電極202が当該電極群により構成され得る。一例として、基板200から見て、第2の電極205、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15、および第1の電極202（第1の電極は、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15に接する電極膜13を具備する）が、この順に積層され得る。

[0099] 接続端子202a、206aおよび207aが、第1の電極202の端部、駆動電極206の端部およびセンス電極207の端部に、それぞれ形成されている。各接続端子の形状および位置は限定されない。図13A、13Bでは、接続端子は固定部200a上に設けられている。

[0100] 第1の電極202の厚みは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15の厚みは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。第2の電極205の厚みは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0101] 図13A～図14Bに示される角速度センサでは、圧電体薄膜208は、振動部200bおよび固定部200aの双方に接合している。しかし、圧電体薄膜208が振動部200bを発振させることができ、かつ振動部200bに生じた変形が圧電体薄膜208によって測定され得る限り、圧電体薄膜

208の接合の状態は限定されない。例えば、圧電体薄膜208は、振動部200bのみに接合され得る。

[0102] 本発明の角速度センサは、一对の振動部200bからなる振動部群を2以上有し得る。そのような角速度センサは、複数の回転中心軸に対する角速度を測定し得、2軸あるいは3軸の角速度センサとして機能し得る。図13A～図14Bに示される角速度センサは、一对の振動部200bからなる1つの振動部群を有する。

[0103] 本発明の角速度センサは、上述した本発明の圧電体薄膜の製造方法を応用して、例えば、以下のように製造され得る。ただし、以下に示される方法は、第1の電極202が金属電極膜12を具備する場合の方法である。当業者は、第1の電極202が金属電極膜12を具備しない場合についても、以下の方法を応用し得る。

[0104] 最初に、電極膜13、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15および導電膜17を、基板（例えばSi基板）の表面に、この順に形成する。各層（膜）の形成には、上述した薄膜形成手法を適用し得る。当該手法は、スパッタリング法が好ましい。

[0105] 次に、導電膜17をパターニングにより微細加工して、駆動電極206およびセンス電極207により構成される第2の電極205を形成する。さらに、微細加工により、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15、電極膜13および金属電極膜12をパターニングする。そして、微細加工により基板をパターニングして、振動部200bを形成する。このようにして、本発明の角速度センサが製造され得る。

[0106] 微細加工の方法は、例えばドライエッチングである。

[0107] 本発明の角速度センサは、下地基板を用いた転写を応用して製造され得る。具体的には、例えば、以下の方法を適用し得る。最初に、電極膜13、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15および導電膜17を、下地基板の表面に、この順に形成する。次に、形成された積層体を他の新たな基板に、当該基板と当該導電膜17とが接するように、接合する。次に、下地基板を

公知の方法により除去する。次に、各層（膜）を微細加工によりパターンニングして、本発明の角速度センサが製造され得る。当該積層体および当該新たな基板は、例えば接着層を介して接合し得る。当該接着層の材料は、当該積層体が当該新たな基板に安定して接着する限り限定されない。より具体的には、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、シリコン系接着剤、およびポリイミド系接着剤が用いられ得る。このとき、接着層は $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有することが好ましい。

[0108] [角速度センサによる角速度の測定方法]

本発明の角速度を測定する方法は、本発明の角速度センサを用いて、駆動電圧を圧電体層に印加して、基板の振動部を発振させる工程、および発振中の振動部に加わった角速度によって振動部に生じた変形を測定することによって当該角速度の値を得る工程、を有する。第1の電極および第2の電極のうち、駆動電極およびセンス電極として機能しない電極（他方の電極）と、駆動電極との間に駆動電圧が印加され、圧電体層に駆動電圧が印加される。他方の電極およびセンス電極が、角速度によって、発振中の振動部に生じた変形を測定する。

[0109] 以下、図13A、13Bに示される角速度センサ21a、21bを用いた角速度の測定方法を説明する。振動部200bの固有振動と共振する周波数の駆動電圧が、第1の電極202および駆動電極206を介して圧電体層である $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15に印加され、振動部200bを発振させる。印加された駆動電圧の波形に応じて圧電体層15が変形し、当該層と接合されている振動部200bが発振する。駆動電圧は、例えば、第1の電極202を接地し、かつ駆動電極206の電位を変化させることで印加され得る（換言すれば、駆動電圧は、第1の電極202と駆動電極206との間の電位差である）。角速度センサ21a、21bは、音叉の形状に配列された一对の振動部200bを有する。通常、一对の振動部200bのそれぞれが有する各駆動電極206に、正負が互いに逆である電圧をそれぞれ印加する。これにより、各振動部200bを、互いに逆方向に振動する

モード（図13A、13Bに示される回転中心軸Lに対して対称的に振動するモード）で発振させることができる。図13A、13Bに示される角速度センサ21a、21bでは、振動部200bはその幅方向（X方向）に発振する。一对の振動部200bの一方のみを発振させることによっても角速度の測定は可能である。しかし、高精度の測定のためには、両方の振動部200bを互いに逆方向に振動するモードで発振させることが好ましい。

[0110] 振動部200bが発振している角速度センサ21a、21bに対して、その回転中心軸Lに対する角速度 ω が加わるとき、各振動部200bは、コリオリ力によって厚み方向（Z方向）に撓む。一对の振動部200bが互いに逆方向に振動するモードで発振している場合、各振動部200bは、互いに逆向きに、同じ変化量だけ撓むことになる。この撓みに応じて、振動部200bに接合した圧電体層15も撓み、第1の電極202とセンス電極207との間に、圧電体層15の撓みに応じた、即ち、生じたコリオリ力に対応した電位差が生じる。この電位差の大きさを測定することで、角速度センサ21a、21bに加わった角速度 ω を測定することができる。

[0111] コリオリ力 F_c と角速度 ω の間には以下の関係が成立する：

$$F_c = 2 m v \omega$$

ここで、 v は、発振中の振動部200bにおける発振方向の速度である。 m は、振動部200bの質量である。この式に示されているように、コリオリ力 F_c から角速度 ω を算出し得る。

[0112] [圧電発電素子]

図15A、図15B、図16Aおよび図16Bは、本発明の圧電発電素子の一例を示す。図16Aは、図15Aに示される圧電発電素子22aの断面F1を示す。図16Bは、図15Bに示される圧電発電素子22bの断面F2を示す。圧電発電素子22a、22bは、外部から与えられた機械的振動を電気エネルギーに変換する素子である。圧電発電素子22a、22bは、車両および機械の動力振動および走行振動、ならびに歩行時に生じる振動、に包含される種々の振動から発電する自立的な電源装置に好適に適用される

- 。
- [0113] 図15A～図16Bに示される圧電発電素子22a、22bは、振動部300bを有する基板300と、振動部300bに接合された圧電体薄膜308とを具備する。
- [0114] 基板300は、固定部300aと、固定部300aから所定の方向に伸びた梁により構成される振動部300bと、を有する。固定部300aを構成する材料は、振動部300bを構成する材料と同一であり得る。しかし、これらの材料は互いに異なり得る。互いに異なる材料により構成された固定部300aが、振動部300bに接合され得る。
- [0115] 基板300を構成する材料は限定されない。当該材料は、例えば、Si、ガラス、セラミクス、金属である。基板300は、Si単結晶基板であり得る。基板300は、例えば、0.1mm以上0.8mm以下の厚みを有する。固定部300aは振動部300bの厚みと異なる厚みを有し得る。振動部300bの厚みは、振動部300bの共振周波数を変化させて効率的な発電が行えるように調整され得る。
- [0116] 錘荷重306が振動部300bに接合している。錘荷重306は、振動部300bの共振周波数を調整する。錘荷重306は、例えば、Niの蒸着薄膜である。錘荷重306の材料、形状および質量ならびに錘荷重306が接合される位置は、求められる振動部300bの共振周波数に応じて調整され得る。錘荷重は省略され得る。振動部300bの共振周波数が調整されない場合には、錘荷重は不要である。
- [0117] 圧電体薄膜308は、振動部300bに接合している。圧電体薄膜308は、圧電体層である(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15と、第1の電極302および、第2の電極305を備える。(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15は、第1の電極302および第2の電極305の間に挟まれている。圧電体薄膜308は、第1の電極302、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および第2の電極305が、この順に積層された積層構造を有する。

- [0118] 図15Aおよび図16Aに示される圧電体薄膜308では、第1の電極302は、電極膜13である。電極膜13が $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15に接する。当該圧電体薄膜308は、電極膜13、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15、および第2の電極305が、この順に積層された積層構造を有する。すなわち、図15Aおよび図16Aに示される圧電体薄膜308は、第2の電極305を導電膜17と考えると、図1Bに示される積層構造16cと同一である。
- [0119] 図15Bおよび図16Bに示される圧電体薄膜308では、第1の電極302は、電極膜13である。当該圧電体薄膜308は、電極膜13、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15および第2の電極305が、この順に積層された積層構造を有する。すなわち、図15Bおよび図16Bに示される圧電体薄膜308は、第2の電極305を導電膜17と考えると、図1Bに示される積層構造16cと同一である。
- [0120] 図15A～図16Bに示される圧電体薄膜308において、電極膜13、および $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15は、その好ましい形態を含め、基本的に、本発明の圧電体薄膜に関する上述の説明のとおりである。
- [0121] 第2の電極305は、例えば、Cu電極膜であり得る。Cu電極は、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15に対する高い密着性を有することから、好ましい。第2の電極305は、導電性材料からなる密着層を表面に有するPt電極膜またはAu電極膜であり得る。密着層を構成する材料は、例えば、Tiである。Tiは、 $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 膜に対する高い密着性を有する。
- [0122] 図15A～図16Bに示される圧電発電素子では、第1の電極302の一部が露出している。当該一部分は接続端子302aとして機能し得る。
- [0123] 第1の電極302の厚みは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15の厚みは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。第2の電極305の厚みは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

- [0124] 図15A～図16Bに示される圧電発電素子では、振動部300bを有する基板300側から見て、第1の電極302、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15、および第2の電極305が、この順に積層されている。これらの層の積層順序は逆であり得る。即ち、振動部を有する基板側から見て、第2の電極、 $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 膜、および第1の電極（第1の電極は、当該 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15に接する LaNiO_3 膜を具備する）が、この順に積層され得る。
- [0125] 図15A～図16Bに示される圧電発電素子では、圧電体薄膜308は、振動部300bおよび固定部300aの双方に接合し得る。圧電体薄膜308は、振動部300bのみに接合し得る。
- [0126] 本発明の圧電発電素子では、複数の振動部300bを有することで、発生する電力量を増大し得る。各振動部300bが有する共振周波数を変化させることにより、広い周波数成分からなる機械的振動への対応が可能となる。
- [0127] 本発明の圧電発電素子は、上述した本発明の圧電体薄膜の製造方法を応用して、例えば、以下のように製造され得る。
- [0128] 最初に、電極膜13、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15および導電膜17を、基板（例えばSi基板）の表面に、この順に形成する。各層（膜）の形成には、上述した薄膜形成手法を適用し得る。当該手法は、スパッタリング法が好ましい。
- [0129] 次に、導電膜17をパターニングにより微細加工して、第2の電極305を形成する。さらに微細加工により、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 膜15、電極膜13をパターニングする。電極膜13および金属電極膜12のパターニングにより、接続端子302aが併せて形成される。そして、微細加工により基板をパターニングして、固定部300aおよび振動部300bが形成される。このようにして、本発明の圧電発電素子が製造され得る。振動部300bの共振周波数の調整が必要とされる場合は、公知の方法により、錘荷重306が振動部300bに接合する。
- [0130] 微細加工の方法は、例えばドライエッチングである。

[0131] 本発明の圧電発電素子は、下地基板を用いた転写を応用して製造され得る。具体的には、例えば、以下の方法を適用し得る。最初に、電極膜13、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15および導電膜17を、下地基板の表面に、この順に形成する。次に、形成された積層体を他の新たな基板に、当該基板と当該導電膜17とが接するように、接合する。次に、下地基板を公知の方法により除去する。次に、各層(膜)を微細加工によりパターンニングして、本発明の圧電発電素子が製造され得る。当該積層体および当該新たな基板は、例えば接着層を介して接合し得る。当該接着層の材料は、当該積層体が当該新たな基板に安定して接着する限り限定されない。より具体的には、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、シリコン系接着剤、およびポリイミド系接着剤が用いられ得る。このとき、接着層は0.2 μm以上1 μm以下の厚みを有することが好ましい。

[0132] [圧電発電素子を用いた発電方法]

上述した本発明の圧電発電素子に振動を与えることにより、第1の電極および第2の電極を介して電力が得られる。

[0133] 外部から圧電発電素子22a、22bに機械的振動が与えられると、振動部300bが、固定部300aに対して上下に撓む振動を始める。当該振動が、圧電効果による起電力を圧電体層である(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に生じる。このようにして、圧電体層15を挟持する第1の電極302と第2の電極305との間に電位差が発生する。圧電体層15が有する圧電性能が高いほど、第1および第2の電極間に発生する電位差は大きくなる。特に、振動部300bの共振周波数が、外部から素子に与えられる機械的振動の周波数に近い場合、振動部300bの振幅が大きくなることで発電特性が向上する。そのため、錘荷重306によって、振動部300bの共振周波数が外部から素子に与えられる機械的振動の周波数に近くなるように調整されることが好ましい。

[0134] (実施例)

以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。本発明は、以下の

実施例に限定されない。

[0135] (実施例1)

実施例1では、図1Cに示される圧電体薄膜を作製した。当該圧電体薄膜は、MgO基板11、Pt電極膜13、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.03$)膜15、および導電膜17を順に具備する。当該圧電体薄膜を、以下のように作製した。

[0136] (110)の面方位を有するMgO単結晶基板の表面に、RFマグネトロンスパッタリングにより、(110)配向を有するPt層(厚み250nm)を形成した。当該Pt層は、電極膜13に対応する。ターゲットとして金属Ptを用い、アルゴン(Ar)ガスの雰囲気下にて、RF出力20Wおよび基板温度500°Cの成膜条件で当該Pt層を形成した。

[0137] 次に、Pt電極膜13の表面に、RFマグネトロンスパッタリングにより、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.03$ 、厚み3.0 μm)を形成した。当該膜は、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ 膜15に対応する。上記の組成を有するターゲットを用い、Arと酸素との混合ガス(流量比Ar/O₂が50/50)の雰囲気下にて、RF出力170Wおよび基板温度650°Cの成膜条件下で当該膜15を形成した。

[0138] 作製した $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.03$)膜15の組成は、エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)によって分析された。SEM-EDXを用いた測定では、Oのような軽元素の分析精度が劣るため、当該軽元素の正確な定量は困難であった。しかし、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.03$)膜15に含まれるNa, Bi, Ba, およびTiの組成は、ターゲットの組成と同一であることが確認された。

[0139] 形成した $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.03$)膜15の結晶構造を、X線回折によって解析した。X線回折は、 $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜15の上からX線を入射して行なわれた。

[0140] 図17は、X線回折の結果、すなわち、 $2\theta-\omega$ ($2\theta-\theta$) スキャンし

たX線回折のプロファイルを示す。以降の比較例においても、同一のX線回折が適用された。図17は、実施例1のX線回折の結果だけでなく、実施例2～4および比較例1～2のX線解析の結果も示す。

[0141] 図17は、X線回折プロファイルの結果を示す。MgO基板およびPt層に由来する反射ピークを除き、(110)配向を有する(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15に由来する反射ピークのみが観察された。当該反射ピークの強度は、725, 303 cpsであり、非常に強かった。図17に示されるプロファイルは、実施例で作製された(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15が極めて高い(110)配向性を有することを意味する。

[0142] 続いて、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15の逆格子マップの測定を行った。逆格子マップ測定では、試料へのX線の入射角 ω および検出器の回折角 2θ の走査移動によって2次元的なX線回折プロファイルを測定する。この測定プロファイルのピーク位置から、試料の格子定数を算出する。(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15の(310)および(130)近傍での逆格子マップから格子定数(a_0 、 c_0 、 γ)を算出した。同様に、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15の(221)および(22-1)近傍での逆格子マップから格子定数(b_0)を算出した。図18は斜方晶格子(a_0 、 b_0 、 c_0 、 γ)を模式的に示す図である。表1は格子定数を表す。実施例1の薄膜は斜方晶構造を有することが確認された。

[0143] 次に、(Na, Bi)TiO₃-BaTiO₃膜15の表面に、蒸着により、Au層(厚み100nm)を形成した。当該Au層は、導電膜17に対応する。このようにして、実施例の圧電体薄膜が作製された。

[0144] 圧電体薄膜が具備するPt層およびAu層を用いて、圧電体薄膜の圧電性能を以下のように評価した。圧電体薄膜を幅2mmに切り出して、カンチレバー状に加工した。次に、Pt層とAu層との間に電位差を印加してカンチレバーを変位させて得られた変位量をレーザー変位計により測定した。次に、測定された変位量を圧電定数 d_{31} に変換し、当該圧電定数 d_{31} により圧電性能を評価した。実施例1で作製した圧電体薄膜の d_{31} は-101 pC/N

であった。この値は、PZT膜の圧電定数 d_{31} と同等であった。

[0145] (実施例2)

$x = 0.15$ である他は、実施例1と同様に実験を行った。

[0146] 図17および表1に示す通り、実施例2の圧電体薄膜は強い(110)反射ピーク強度を有するため、斜方晶構造を有することが確認された。

[0147] 実施例2による圧電体薄膜の d_{31} は -136 pC/N であり、PZT膜の圧電定数 d_{31} と同等であった。

[0148] (実施例3)

$x = 0.09$ である他は、実施例1と同様に実験を行った。

[0149] 図17および表1に示す通り、実施例3の圧電体薄膜は強い(110)反射ピーク強度を有するため、斜方晶構造を有することが確認された。

[0150] 実施例3による圧電体薄膜の d_{31} は -175 pC/N であり、PZT膜の圧電定数 d_{31} と同等であった。

[0151] (実施例4)

0.2mol%のMnを加えたこと以外は、実施例3と同様に実験を行った。

[0152] 表1に示す通り、実施例4の圧電体薄膜は強い(110)反射ピーク強度を有するため、斜方晶構造を有することが確認された。

[0153] 実施例4による圧電体薄膜の d_{31} は -217 pC/N であり、PZT膜の圧電定数 d_{31} と同等であった。

[0154] (比較例1)

$x = 0.00$ である他は、実施例1と同様に実験を行った。

[0155] 図17および表1に示す通り、比較例1の薄膜は、実施例1~4よりも強い(110)反射ピーク強度を有していた。しかし、比較例1の圧電体薄膜は斜方晶構造を有さず、擬似立方晶構造を有していることが確認された。

[0156] 圧電体薄膜の d_{31} は -77 pC/N であり、PZT膜の圧電定数 d_{31} と同等ではなかった。

[0157] (比較例2)

$x = 0.21$ である他は、実施例 1 と同様に実験を行った。

[0158] 図 17 および表 1 に示す通り、比較例 2 の薄膜は (110) 反射ピーク強度が強く、斜方晶構造を有することが確認された。

[0159] しかし、圧電体薄膜の d_{31} は -58 pC/N であり、PZT 膜の圧電定数 d_{31} と同等ではなかった。

[0160] 以下の表 1 は、実施例および比較例 1 の評価結果を要約している。

[0161] [表1]

	圧電体層の組成		圧電体層の結晶構造						圧電定数 d_{31}	評価	
	BaTiO ₃ 量 (x)	添加物	(110) ピーク強度	a_0	b_0	c_0	c_0/a_0	γ			斜方晶構造
比較例1	0.00	-	1,031,053 cps	0.5513nm	0.3892nm	0.5503nm	0.9982	90.10°	X	-77 pC/N	x
実施例1	0.03	-	725,303 cps	0.5506nm	0.3903nm	0.5520nm	1.0025	89.85°	O	-101 pC/N	O
比較例2	0.15	-	648,972 cps	0.5549nm	0.3905nm	0.5588nm	1.0070	89.60°	O	-135 pC/N	O
比較例2	0.21	-	358,816 cps	0.5567nm	0.3907nm	0.5618nm	1.0092	89.49°	O	-58 pC/N	x
実施例3	0.09	-	677,137 cps	0.5531nm	0.3905nm	0.5562nm	1.0056	89.72°	O	-175 pC/N	O
実施例4	0.09	Mn	651,812 cps	0.5529nm	0.3905nm	0.5559nm	1.0054	89.70°	O	-217 pC/N	O

[0162] 表 1 に示されるように、斜方晶構造を有する $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (x は 0.03 以上 0.15 以下である) 圧電体薄膜は、PZT 膜と同等の高い圧電性能を有する。

[0163] 実施例 2 および比較例 2 は、 x が 0.15 を超えてはならないことを意味する。

[0164] 実施例 1 および比較例 1 は、 x が 0.03 未満であってはならないことを意味する。

[0165] 本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

産業上の利用可能性

[0166] 斜方晶構造を有する $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ 圧電体薄膜 ($0.03 \leq x \leq 0.15$) は、PZT と同等の高い圧電性能が得られる。

[0167] 本発明の圧電体薄膜は高い圧電定数 d_{31} を有するので、従来の鉛系酸化物強誘電体に代わる圧電体薄膜として有用である。本発明の圧電体薄膜は、焦

電センサ、圧電デバイスのような圧電体薄膜が使用されている分野に好適に使用され得る。その一例として、本発明のインクジェットヘッド、角速度センサおよび圧電発電素子が挙げられる。

[0168] 本発明のインクジェットヘッドは、PZTのような鉛を含有する強誘電材料を含まないにも拘わらず、インクの吐出特性に優れる。当該インクジェットヘッドを用いた画像を形成する方法は、優れた画像の精度および表現性を有する。本発明の角速度センサは、PZTのような鉛を含有する強誘電材料を含まないにも拘わらず、高いセンサ感度を有する。当該角速度センサを用いた角速度を測定する方法は、優れた測定感度を有する。本発明の圧電発電素子は、PZTのような鉛を含有する強誘電材料を含まないにも拘わらず、優れた発電特性を有する。当該圧電発電素子を用いた本発明の発電方法は、優れた発電効率を有する。本発明に係るインクジェットヘッド、角速度センサおよび圧電発電素子ならびに画像形成方法、角速度の測定方法および発電方法は、様々な分野および用途に幅広く適用できる。

符号の説明

- [0169]
- 1 1 基板
 - 1 2 金属電極膜
 - 1 3 電極膜
 - 1 5 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜
 - 1 6 a, 1 6 c 積層構造
 - 1 7 導電膜
 - 1 0 1 貫通孔
 - 1 0 2 圧力室
 - 1 0 2 a 区画壁
 - 1 0 2 b 区画壁
 - 1 0 3 個別電極層
 - 1 0 4 圧電体薄膜
 - 1 0 5 共通液室

106	供給口
107	インク流路
108	ノズル孔
111	振動層
112	共通電極層
113	中間層
114	接着剤
120	下地基板
130	基板
200	基板
200 a	固定部
200 b	振動部
202	第1の電極
205	第2の電極
206	駆動電極
206 a	接続端子
207	検出電極
207 a	接続端子
208	圧電体薄膜
300	基板
300 a	固定部
300 b	振動部
302	第1の電極
305	第2の電極
306	錘荷重
308	圧電体薄膜

請求の範囲

- [請求項1] 積層構造を具備する圧電体薄膜であって、
前記積層構造は、電極膜と、斜方晶構造を有する $(1-x)$ $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は 0.03 以上 0.15 以下の値を表す) とを、具備する、圧電体薄膜。
- [請求項2] 前記 $(1-x)$ $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が (110) 面方位を有する、請求項1に記載の圧電体薄膜。
- [請求項3] 前記 $(1-x)$ $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含有する、請求項1に記載の圧電体薄膜。
- [請求項4] 前記電極膜が (110) 面方位を有する、請求項1に記載の圧電体薄膜。
- [請求項5] 圧電体薄膜を製造する方法であって、
電極膜上に、斜方晶構造を有する $(1-x)$ $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は 0.03 以上 0.15 以下の値を表す) をスパッタリングにより形成する工程 (a) を、具備する方法。
- [請求項6] 前記 $(1-x)$ $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が (110) 面方位を有する、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] 前記 $(1-x)$ $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含有する、請求項5に記載の方法。
- [請求項8] 前記電極膜が (110) 面方位を有する、請求項5に記載の方法。
- [請求項9] インクジェットヘッドであって、
第1の電極および第2の電極に挟まれた圧電体層を有する圧電体薄膜と、
前記圧電体薄膜に接合された振動層と、
インクを収容する圧力室を有するとともに、前記振動層における前記圧電体薄膜が接合した面とは反対側の面に接合された圧力室部材と、
を備え、
前記振動層は、圧電効果に基づく前記圧電体薄膜の変形に応じて当

該振動層の膜厚方向に変位するように、前記圧電体薄膜に接合され、

前記振動層と前記圧力室部材とは、前記振動層の変位に応じて前記圧力室の容積が変化するとともに、前記圧力室の容積の変化に応じて前記圧力室内のインクが吐出されるように、互いに接合されており、

前記圧電体層は、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は0.03以上0.15以下の値を表す) である、
インクジェットヘッド。

[請求項10] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が (110) 面方位を有する、請求項9に記載のインクジェットヘッド。

[請求項11] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含有する、請求項9に記載のインクジェットヘッド。

[請求項12] 前記第1の電極が (110) 面方位を有する、請求項9に記載のインクジェットヘッド。

[請求項13] インクジェットヘッドを用いて画像を形成する方法であって、
前記インクジェットヘッドを準備する工程と、

前記インクジェットヘッドは、

第1の電極および第2の電極に挟まれた圧電体層を有する圧電体薄膜と、

前記圧電体薄膜に接合された振動層と、

インクを収容する圧力室を有するとともに、前記振動層における前記圧電体薄膜が接合した面とは反対側の面に接合された圧力室部材と、を備え、

前記振動層は、圧電効果に基づく前記圧電体薄膜の変形に応じて当該振動層の膜厚方向に変位するように、前記圧電体薄膜に接合され、

前記振動層と前記圧力室部材とは、前記振動層の変位に応じて前記圧力室の容積が変化するとともに、前記圧力室の容積の変化に応じて前記圧力室内のインクが吐出されるように、互いに接合されて

おり、

前記圧電体層は、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は0.03以上0.15以下の値を表す)であり、

前記第1の電極および第2の電極を介して前記圧電体層に電圧を印加することにより、圧電効果に基づき、前記圧力室の容積が変化するよう前記振動層を当該層の膜厚方向に変位させ、当該変位により前記圧力室からインクを吐出させる工程と、

を包含する、方法。

[請求項14] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が(110)面方位を有する、請求項13に記載の方法。

[請求項15] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含有する、請求項13に記載の方法。

[請求項16] 前記第1の電極が(110)面方位を有する、請求項13に記載の方法。

[請求項17] 角速度センサであって、

振動部を有する基板と、

前記振動部に接合されるとともに、第1の電極および第2の電極に挟まれた圧電体層を有する圧電体薄膜と、を備え、

前記圧電体層は、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は0.03以上0.15以下の値を表す)であり、

前記第1の電極および第2の電極から選ばれる一方の電極が、前記振動部を発振させる駆動電圧を前記圧電体層に印加する駆動電極と、発振中の前記振動部に加わった角速度によって前記振動部に生じた変形を測定するためのセンス電極とを含む電極群により構成されている、

角速度センサ。

[請求項18] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が(110)面方位を有する、請求項17に記載の角速度センサ。

- [請求項19] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含む、請求項17に記載の角速度センサ。
- [請求項20] 前記第1の電極が(110)面方位を有する、請求項17に記載の角速度センサ。
- [請求項21] 角速度センサを用いて角速度を測定する方法であって、
前記角速度センサを準備する工程、
前記角速度センサは、
振動部を有する基板と、
前記振動部に接合されるとともに、第1の電極および第2の電極に挟まれた圧電体層を有する圧電体薄膜と、を備え、
前記圧電体層は、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は0.03以上0.15以下の値を表す) であり、
前記第1および第2の電極から選ばれる一方の電極が、駆動電極とセンス電極とを含む電極群により構成されており、
駆動電圧を、前記第1および第2の電極から選ばれる他方の電極と前記駆動電極とを介して前記圧電体層に印加することにより、前記振動部を発振させる工程と、
発振中の前記振動部に加わった角速度によって前記振動部に生じた変形を、前記他方の電極と前記センス電極とを介して測定することで前記加わった角速度の値を得る工程と、
を包含する、方法。
- [請求項22] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が(110)面方位を有する、請求項21に記載の方法。
- [請求項23] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含む、請求項21に記載の方法。
- [請求項24] 前記第1の電極が(110)面方位を有する、請求項21に記載の方法。
- [請求項25] 圧電発電素子であって、

振動部を有する基板と、

前記振動部に接合されるとともに、第1の電極および第2の電極に挟まれた圧電体層を有する圧電体薄膜と、を備え、

前記圧電体層は、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜 (x は0.03以上0.15以下の値を表す) である、
圧電発電素子。

[請求項26] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が(110)面方位を有する、請求項25に記載の圧電発電素子。

[請求項27] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含む、請求項25に記載の圧電発電素子。

[請求項28] 前記第1の電極が(110)面方位を有する、請求項25に記載の圧電発電素子。

[請求項29] 圧電発電素子を用いた発電方法であって、
前記圧電発電素子を準備する工程と、

前記圧電発電素子は、

振動部を有する基板と、

前記振動部に接合されるとともに、第1の電極および第2の電極に挟まれた圧電体層を有する圧電体薄膜と、を備え、

前記圧電体層は、 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 圧電体薄膜(15) (x は0.03以上0.15以下の値を表す) であり、

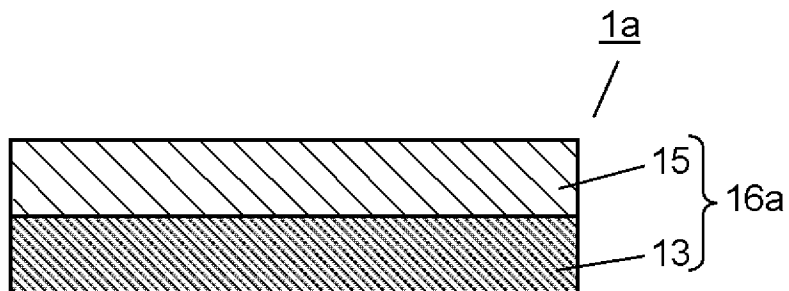
前記振動部に振動を与えることにより、前記第1および第2の電極を介して電力を得る工程と、
を包含する、方法。

[請求項30] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜が(110)面方位を有する、請求項29に記載の方法。

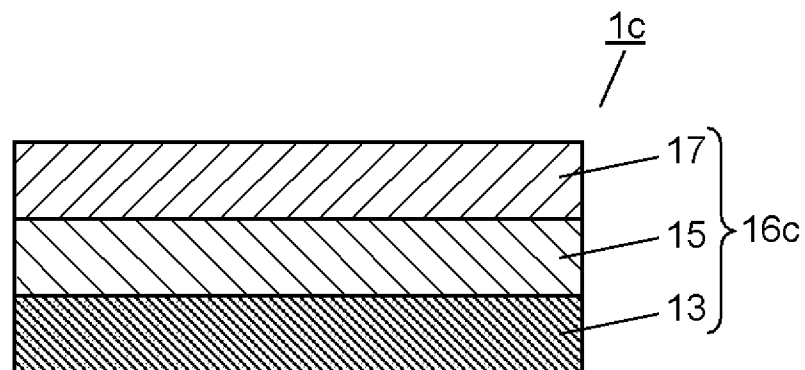
[請求項31] 前記 $(1-x)(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜がマンガンを含む、請求項29に記載の方法。

[請求項32] 前記第1の電極が(1 1 0)面方位を有する、請求項29に記載の方法。

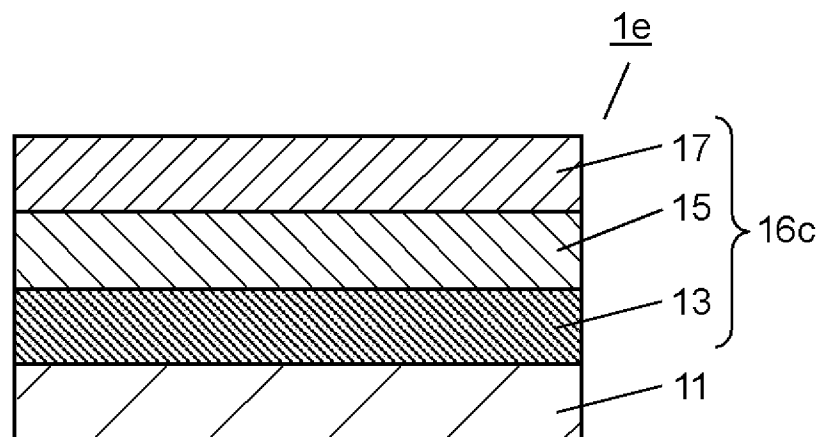
[図1A]



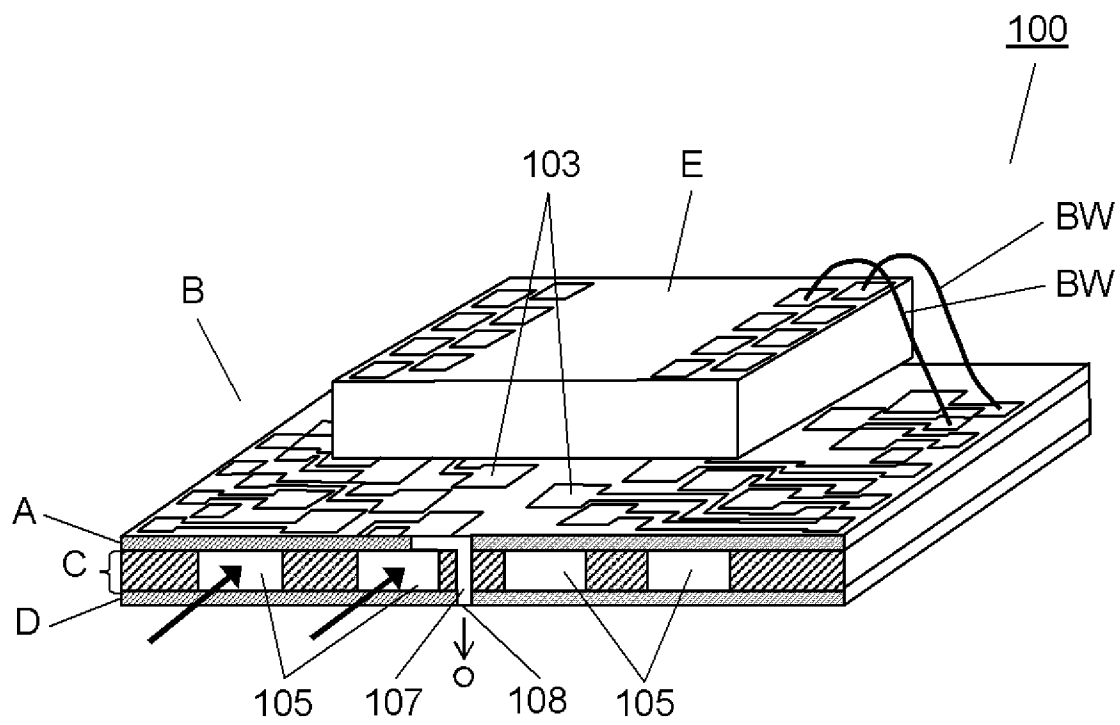
[図1B]



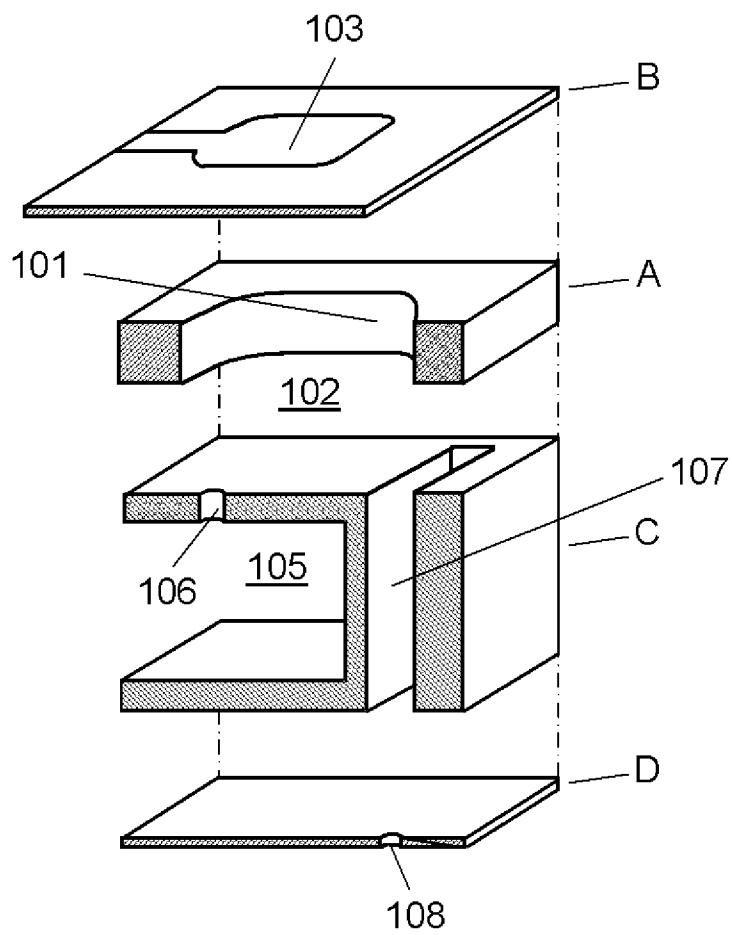
[図1C]



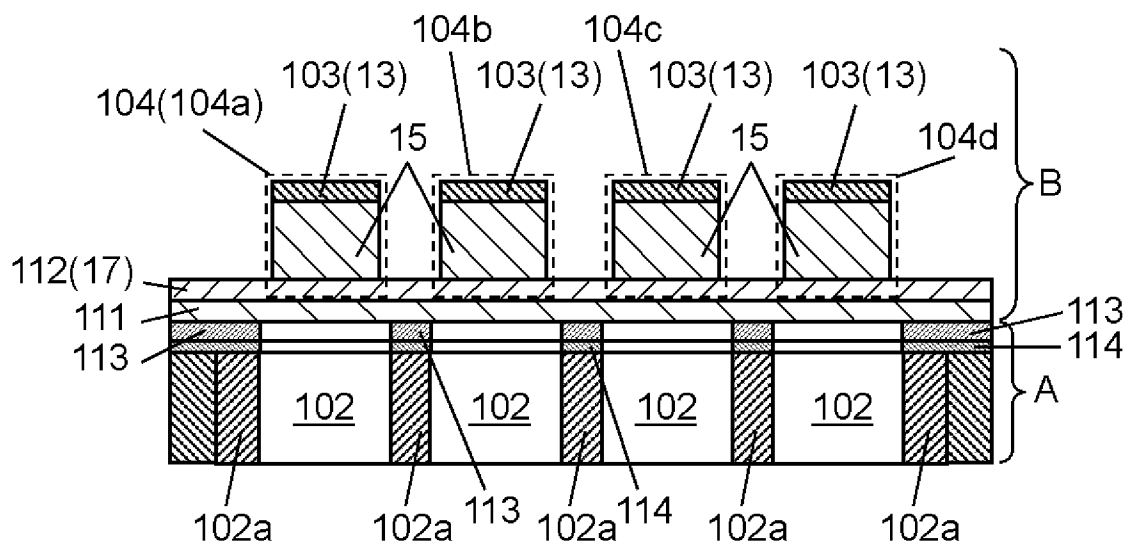
[図2]



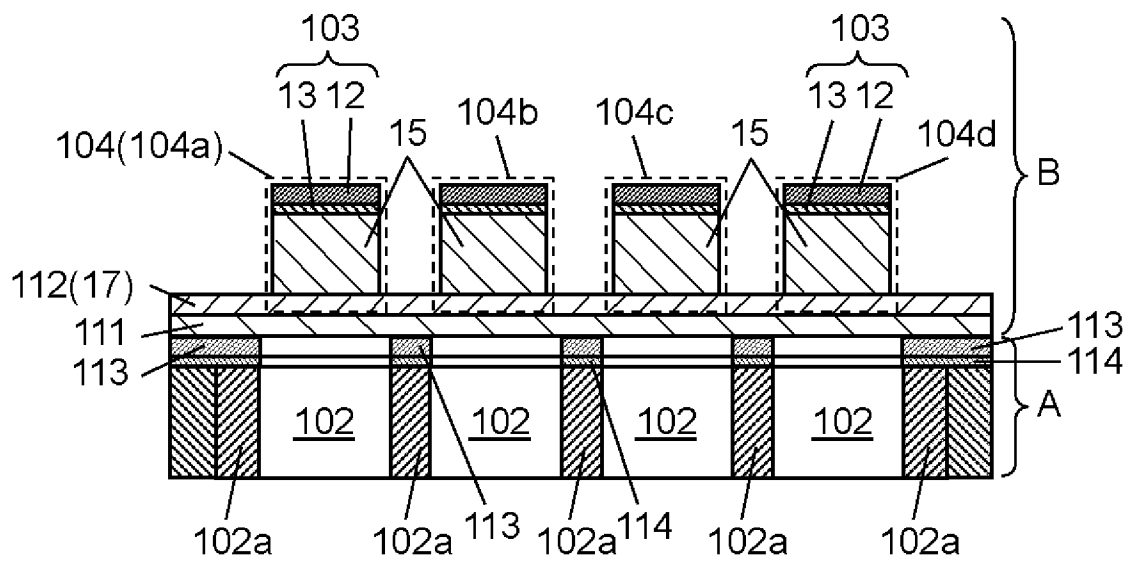
[図3]



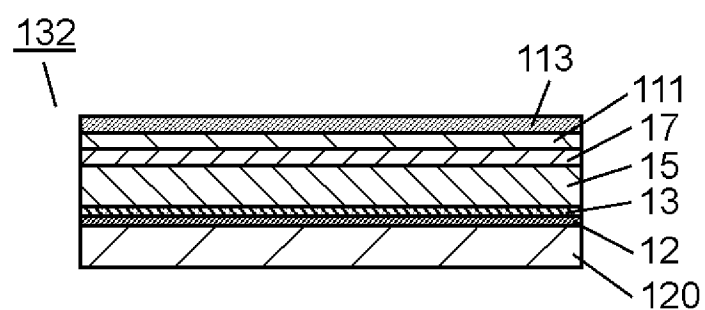
[図4A]



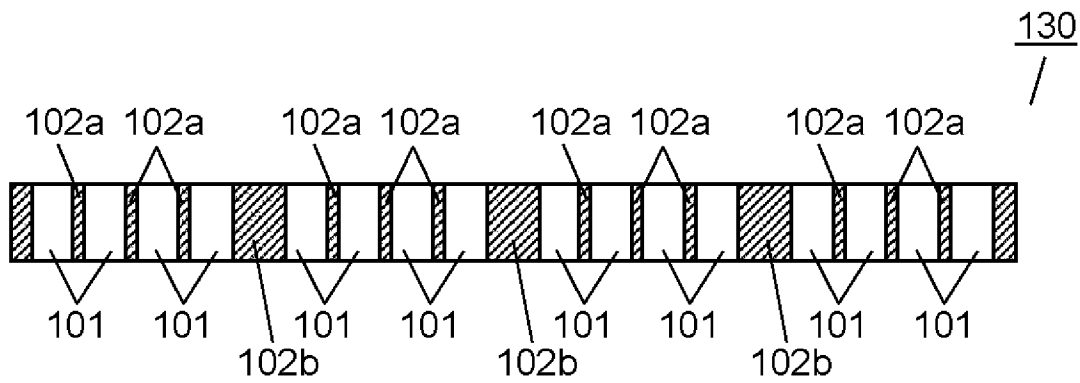
[図4B]



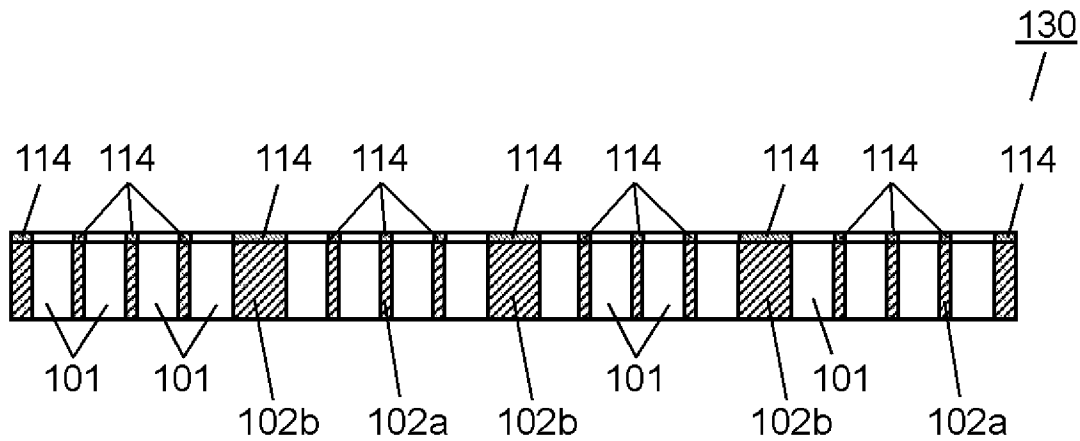
[図5A]



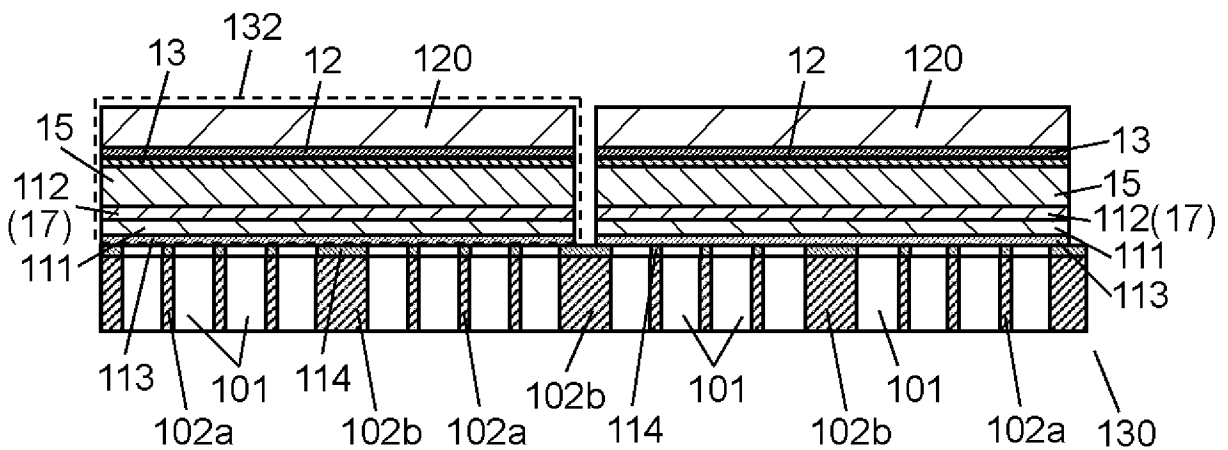
[図5B]



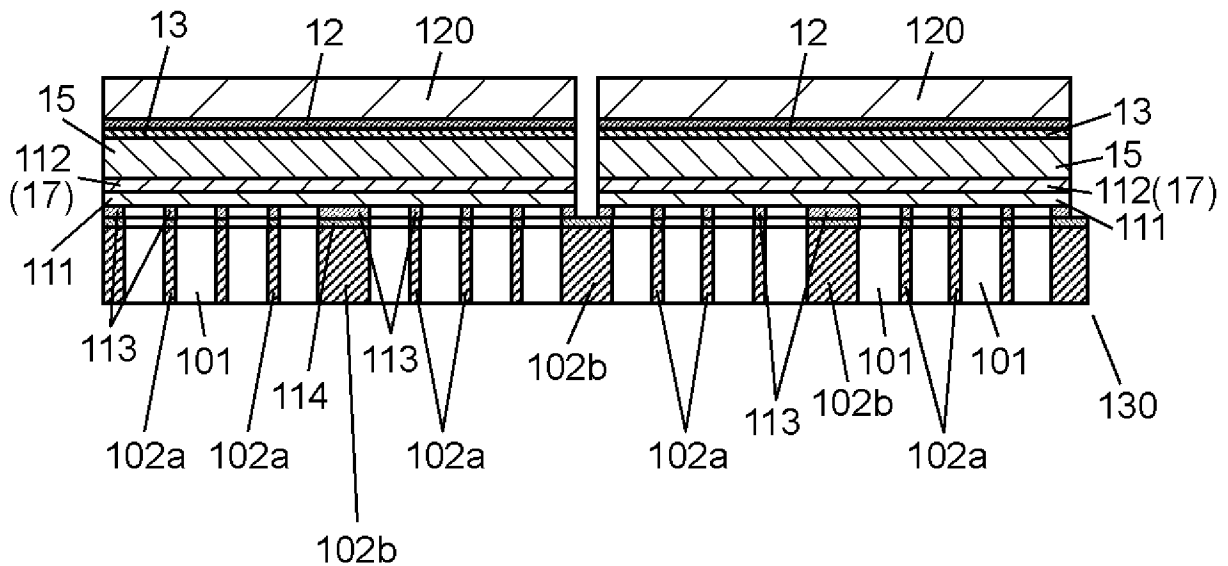
[図5C]



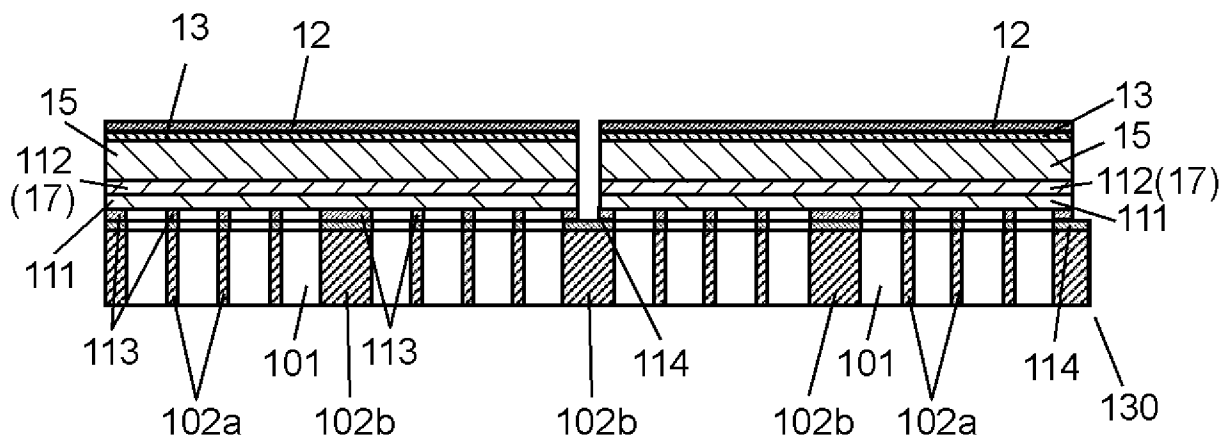
[図6A]



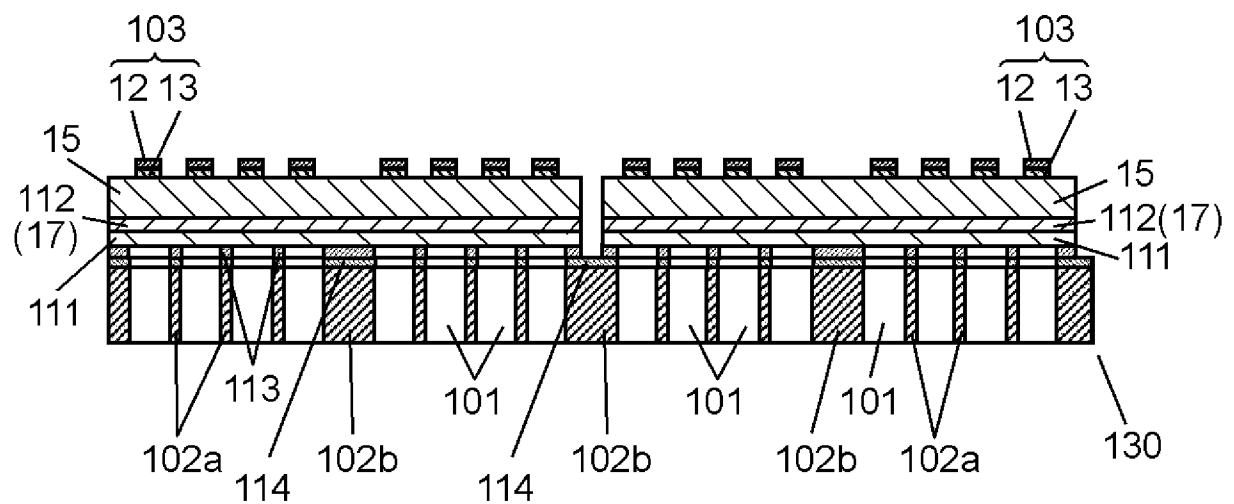
[図6B]



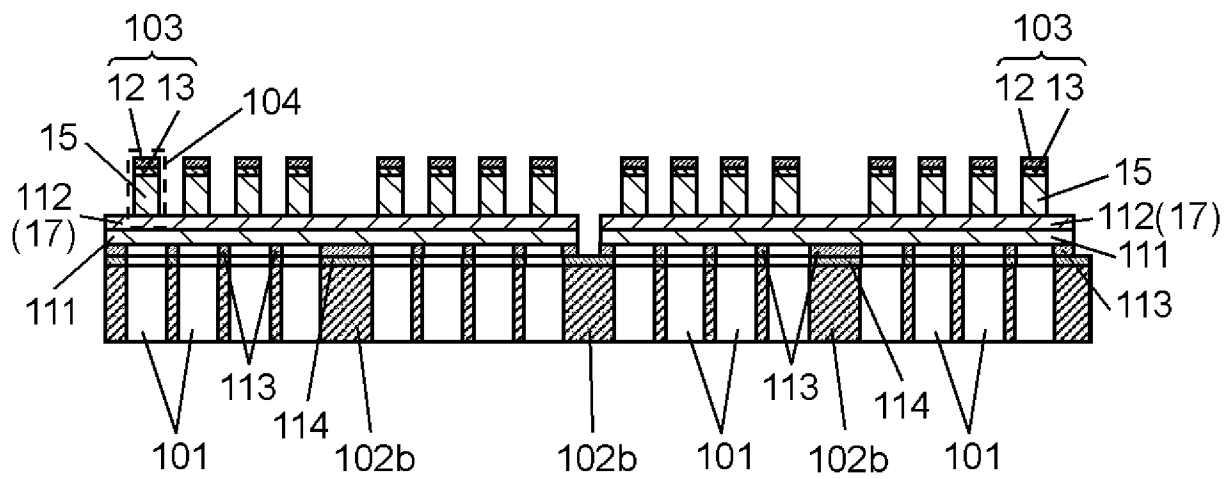
[図7A]



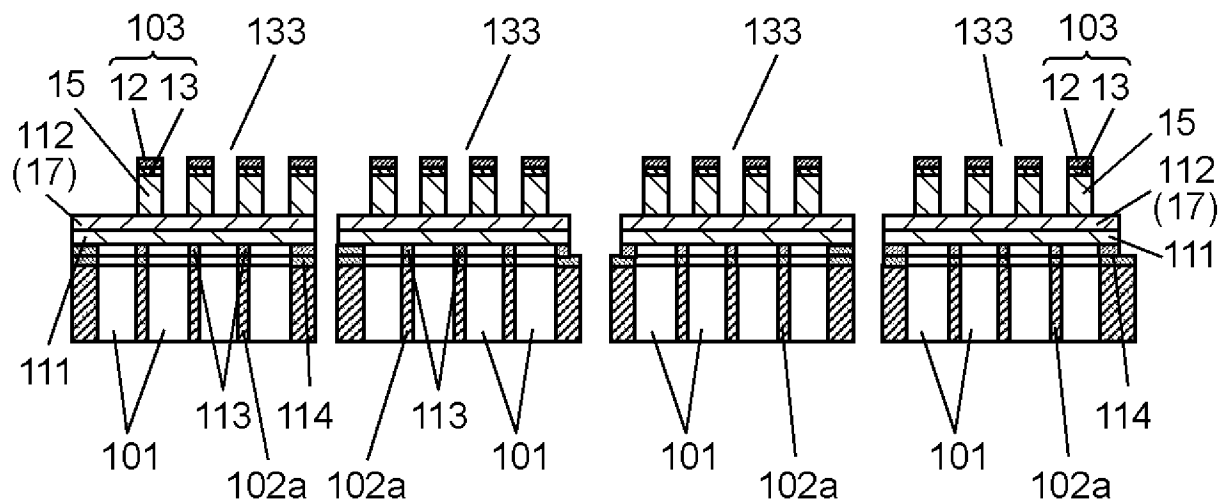
[図7B]



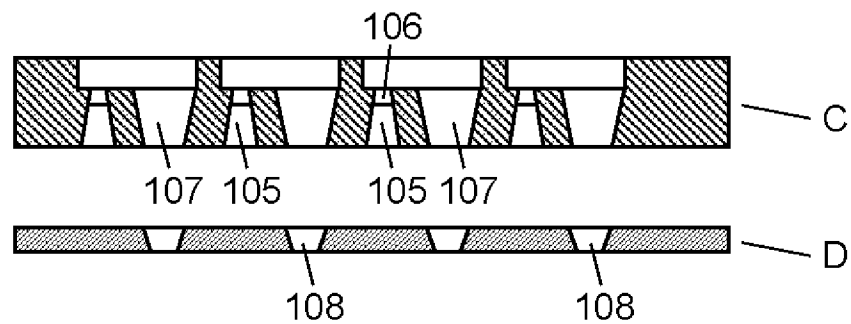
[図8A]



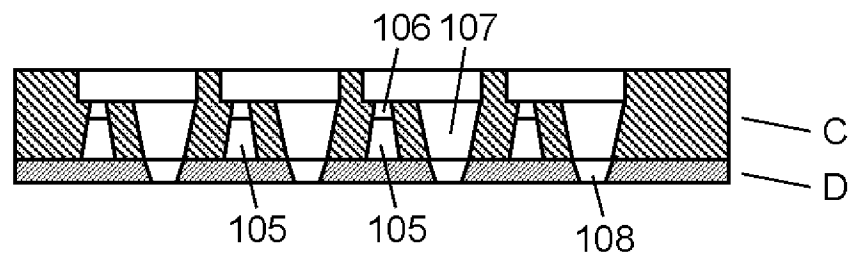
[図8B]



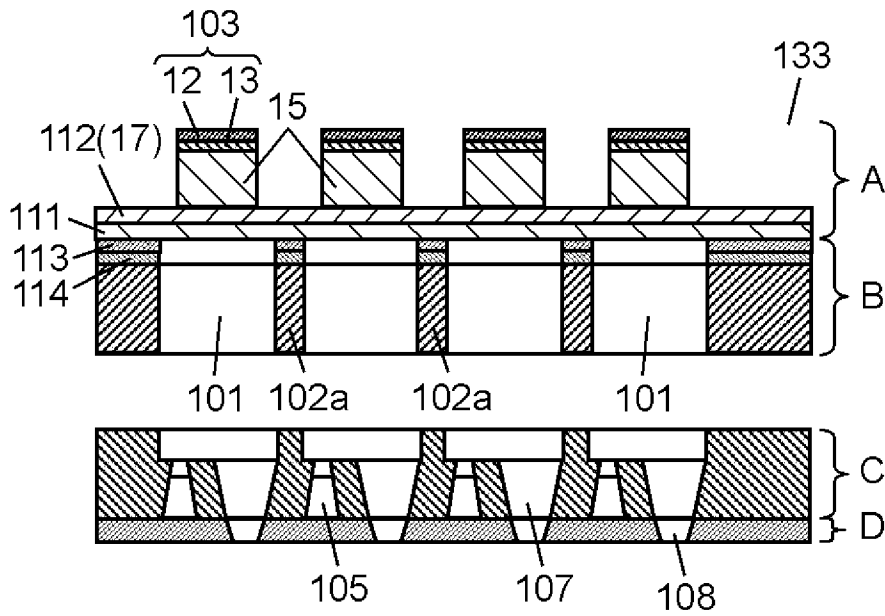
[図9A]



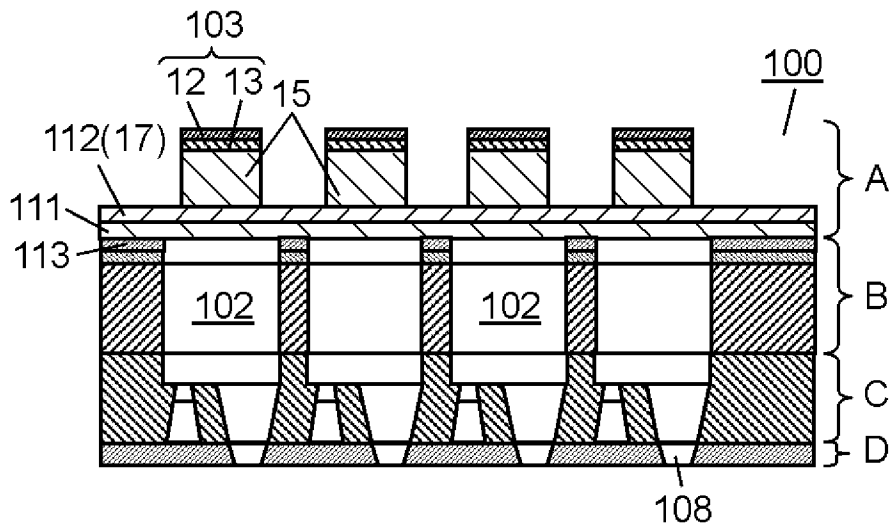
[図9B]



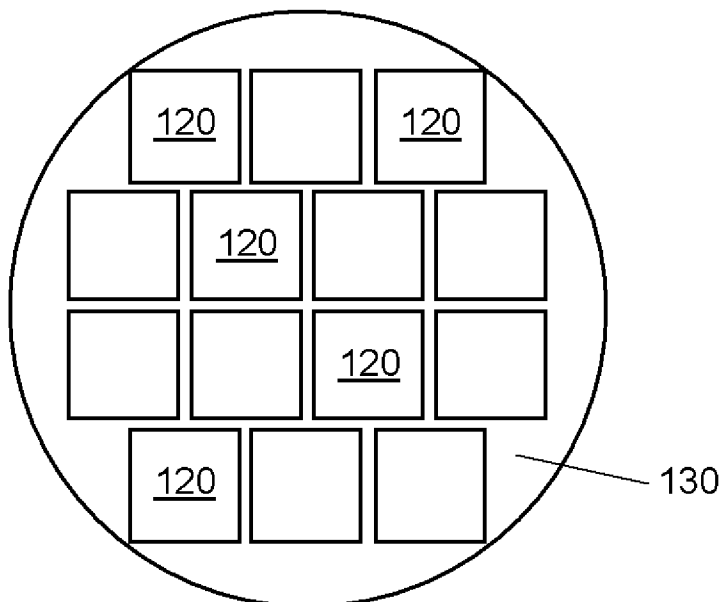
[図9C]



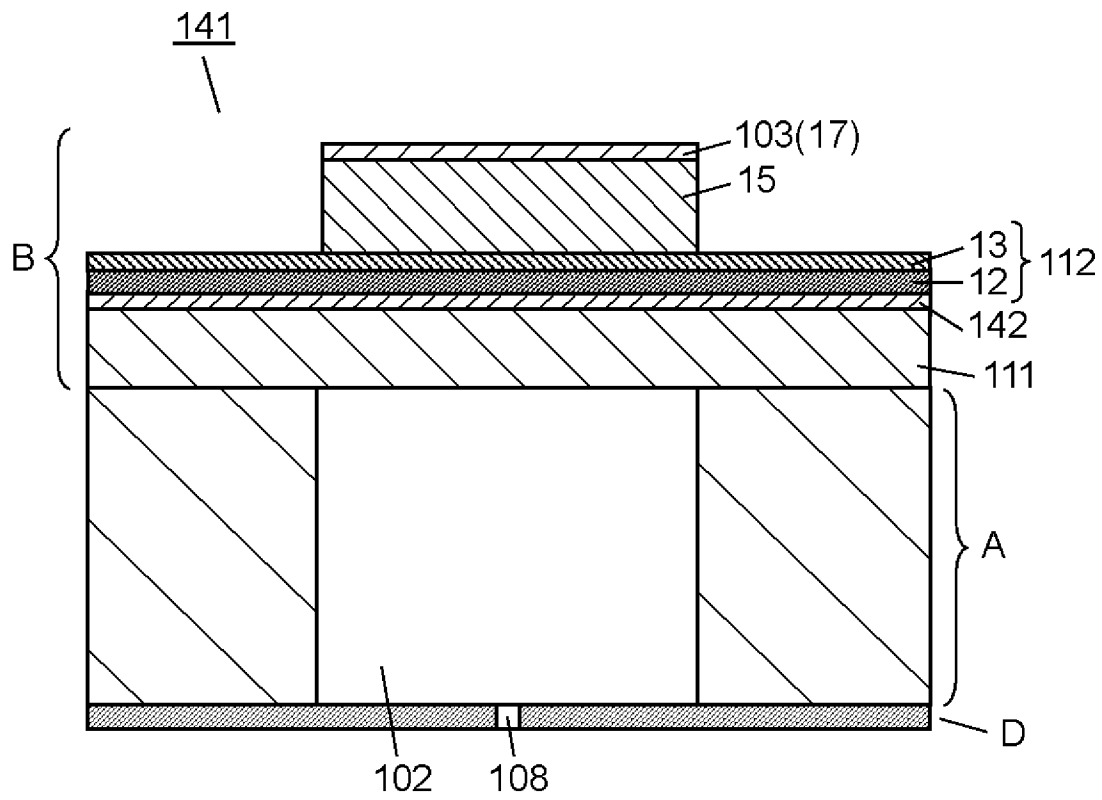
[図9D]



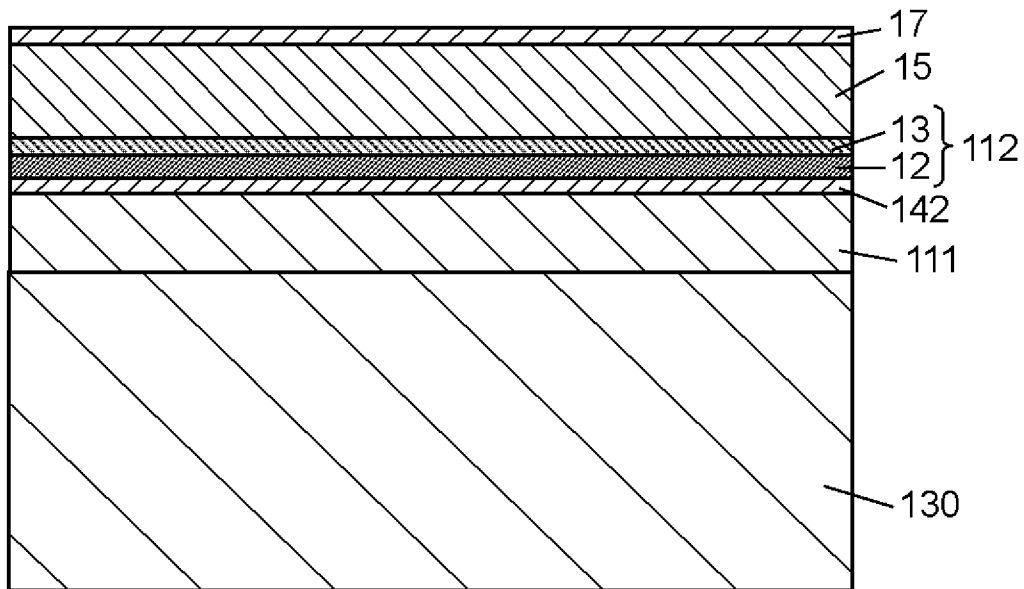
[図10]



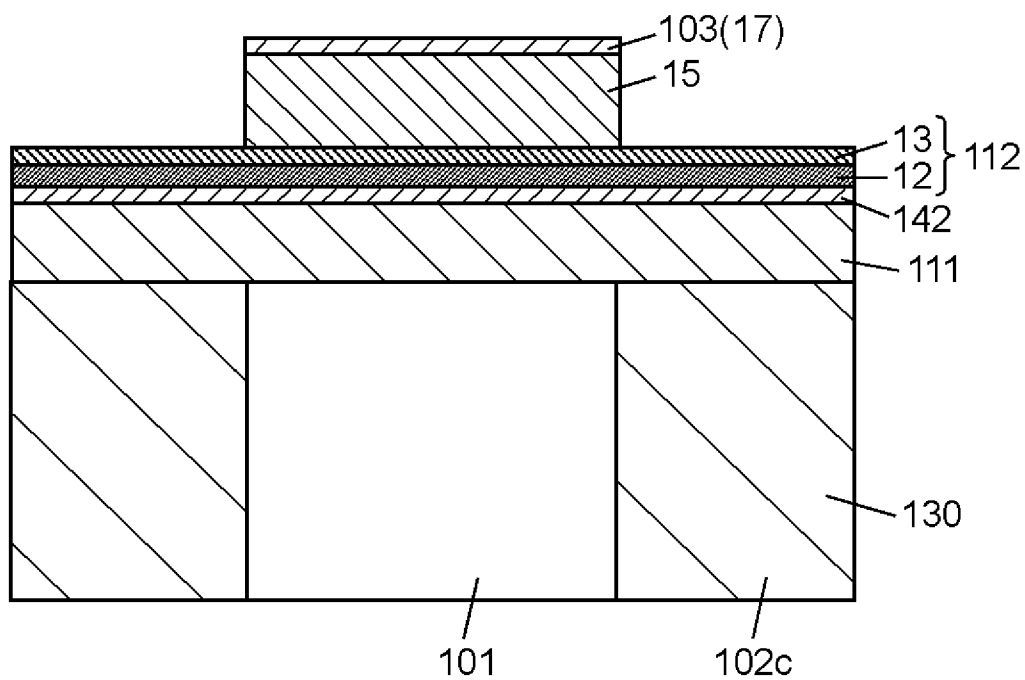
[図11]



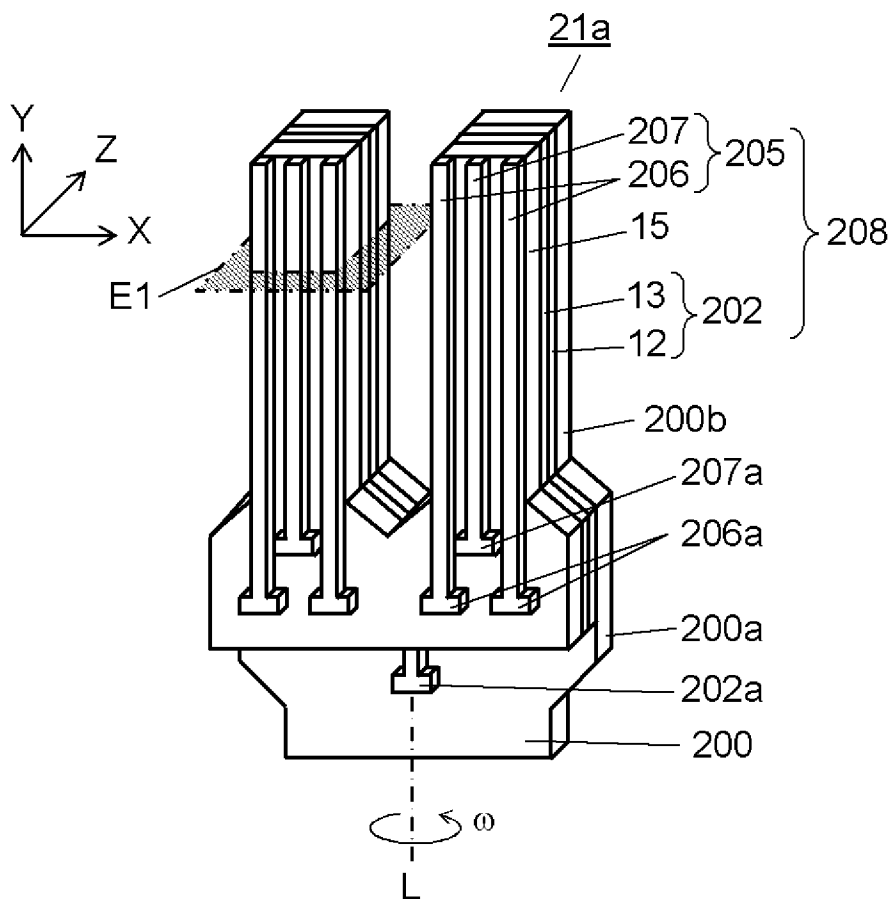
[図12A]



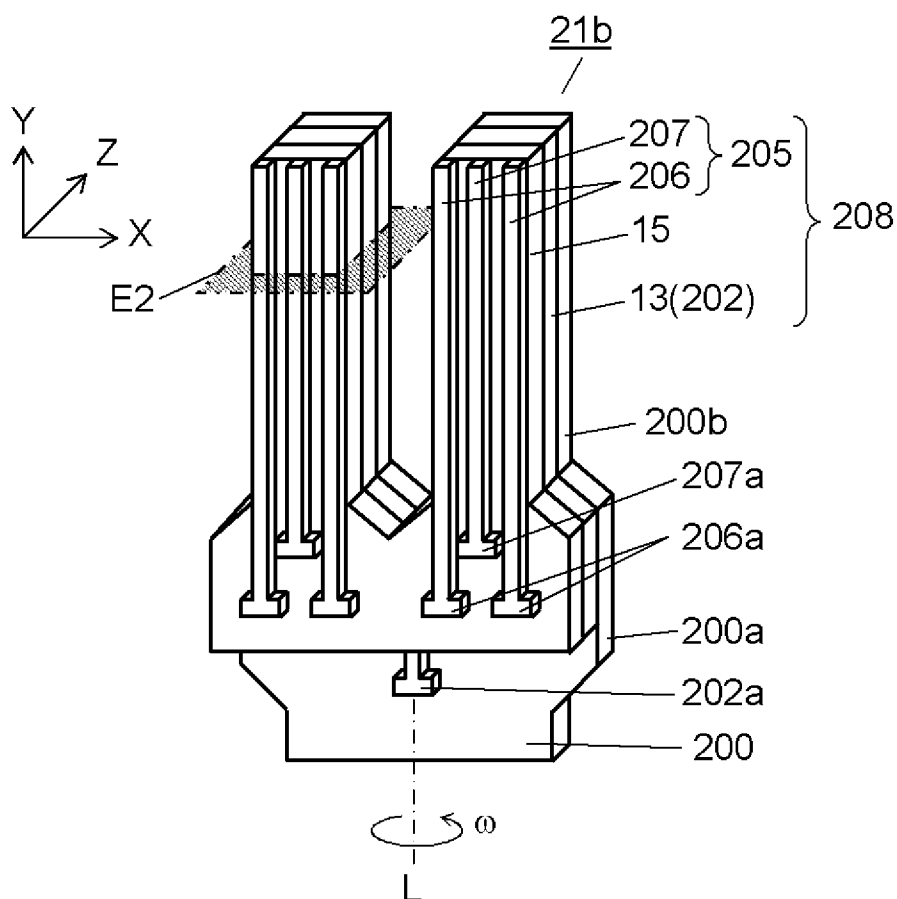
[図12B]



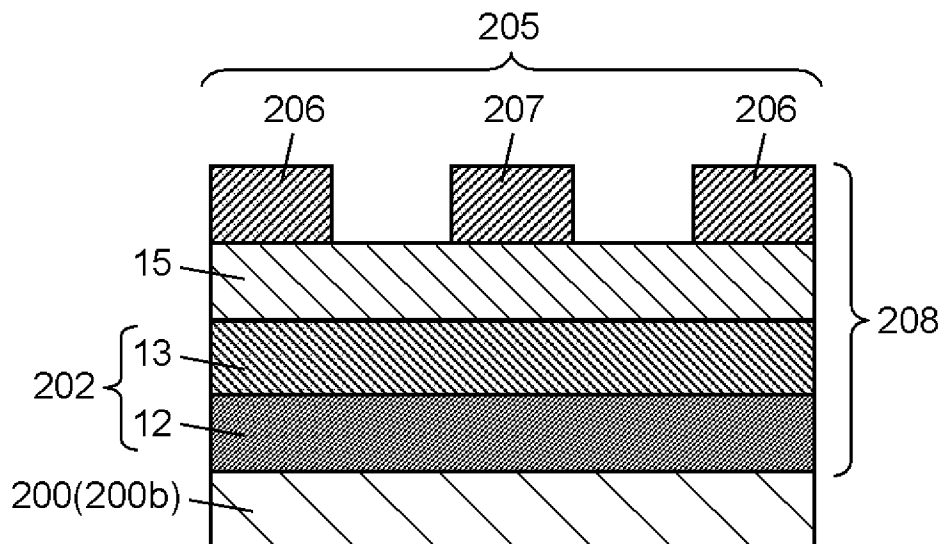
[図13A]



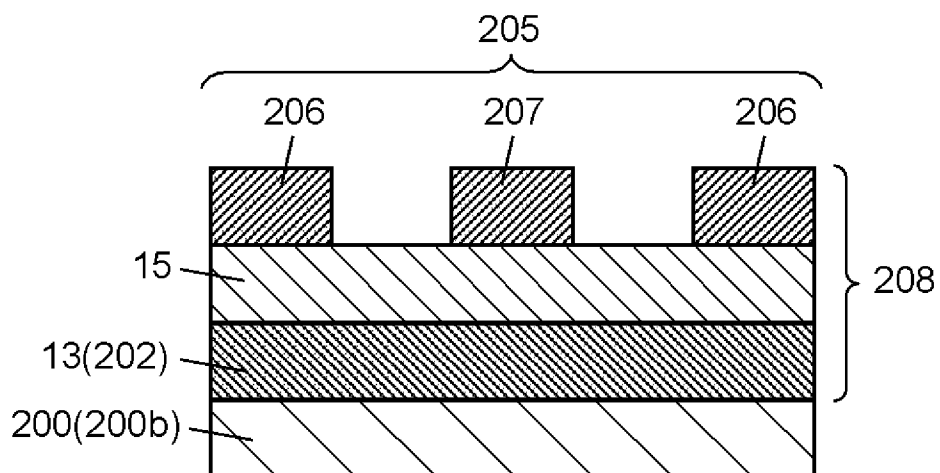
[図13B]



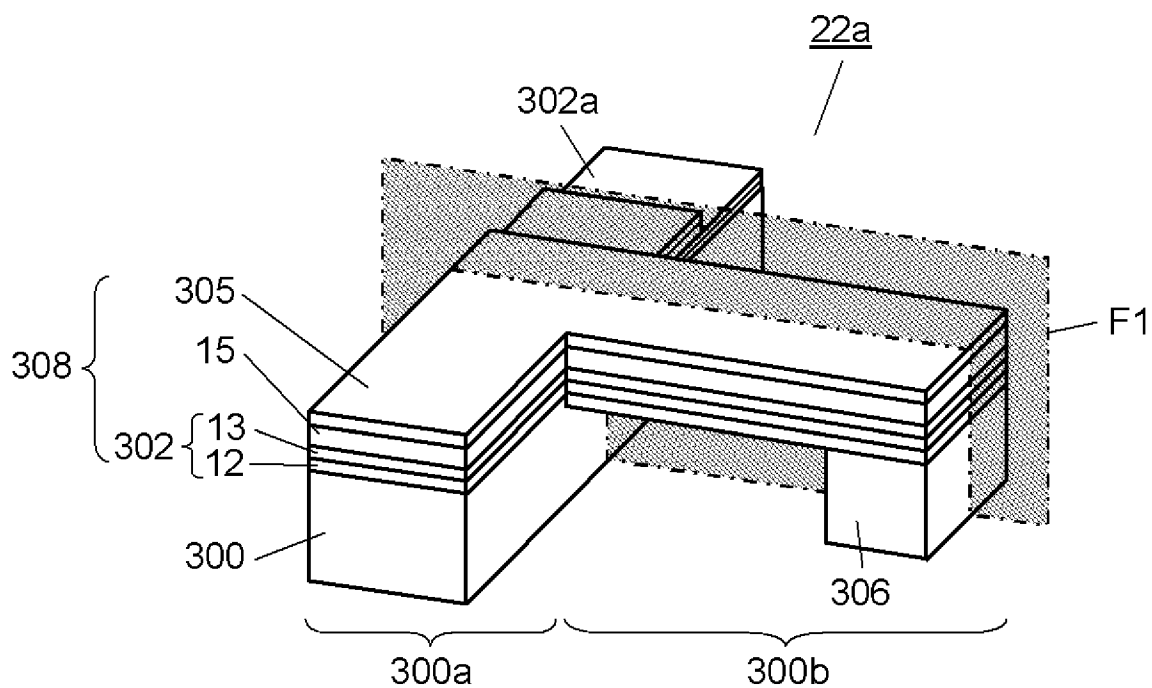
[図14A]



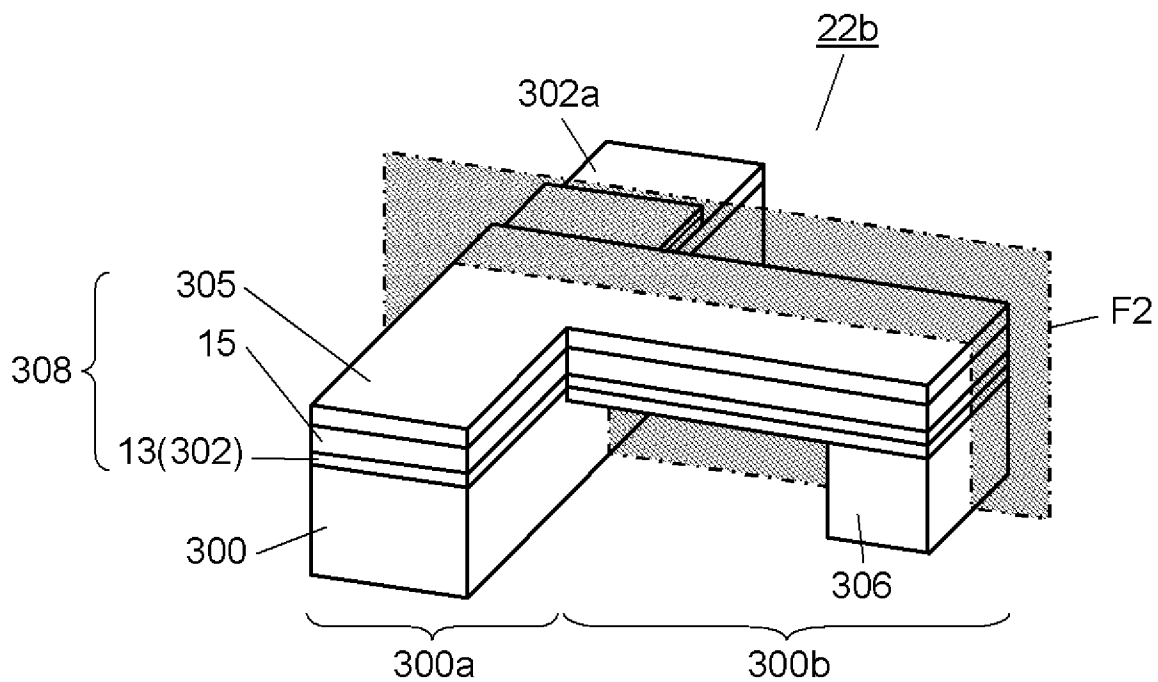
[図14B]



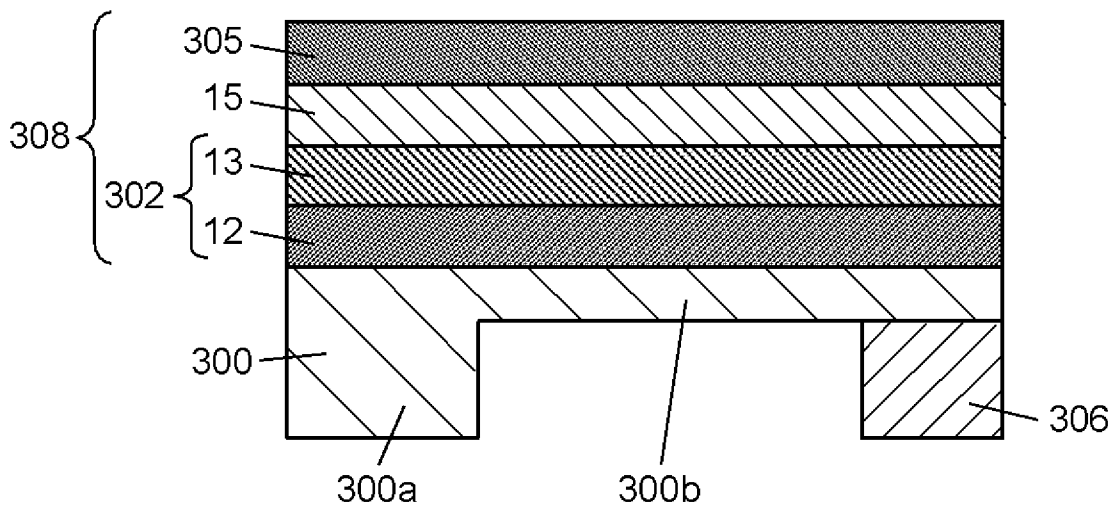
[図15A]



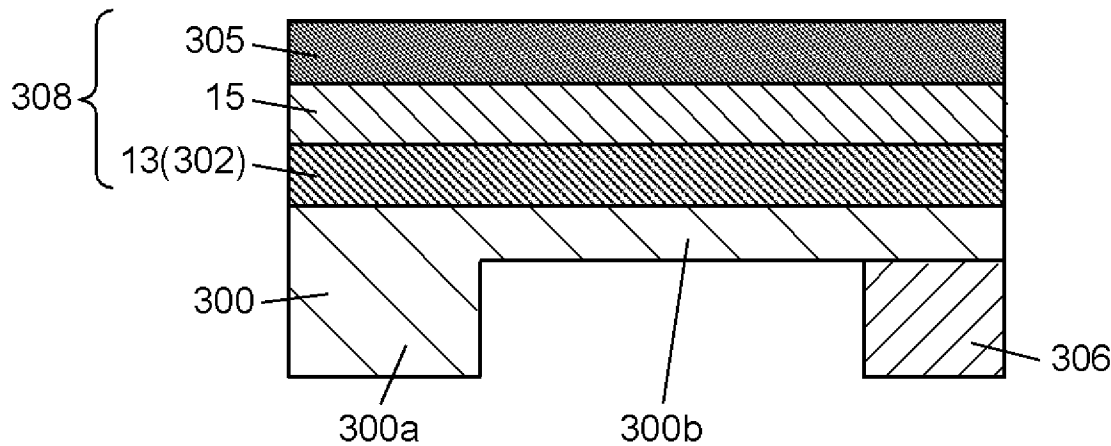
[図15B]



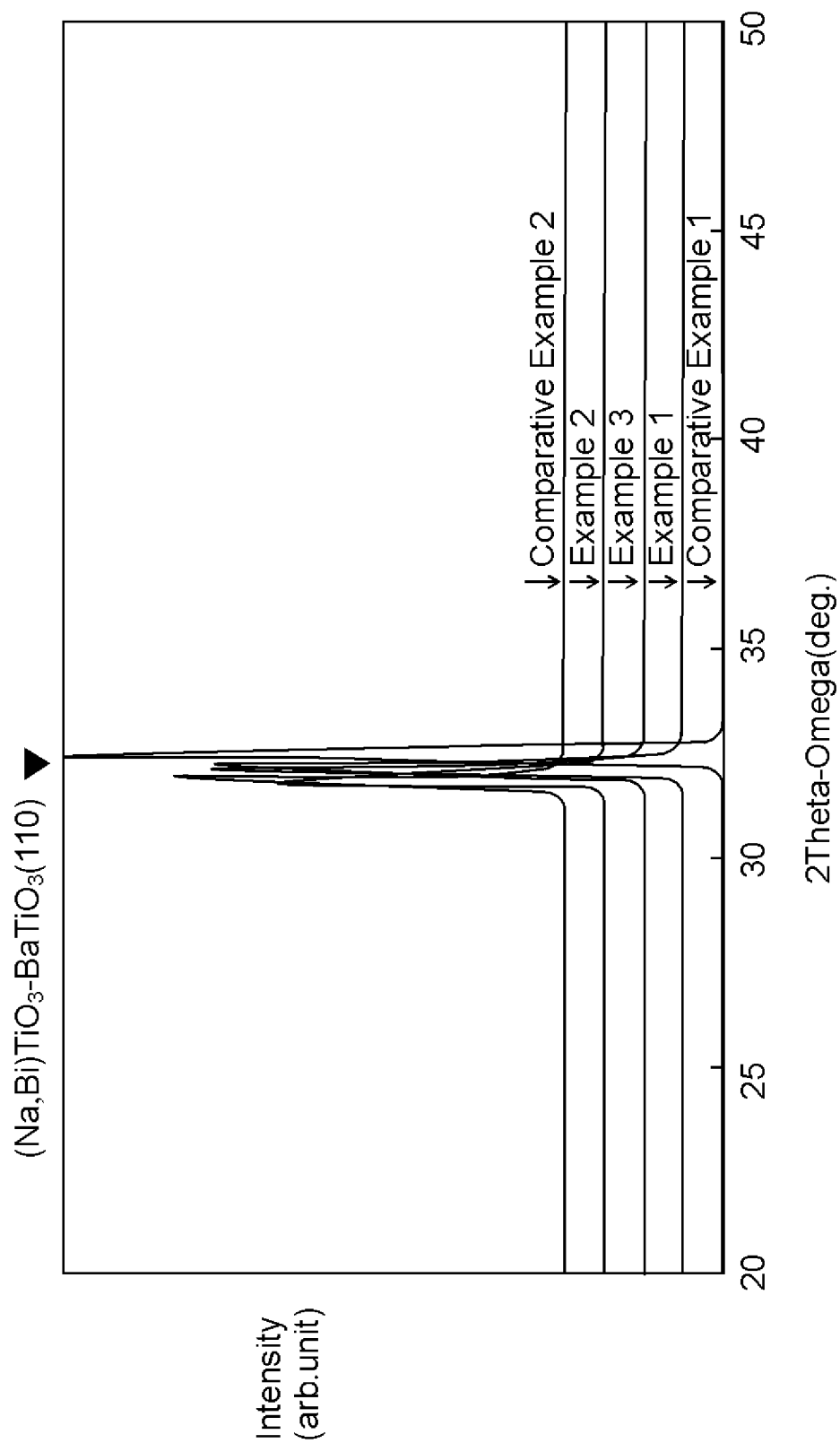
[図16A]



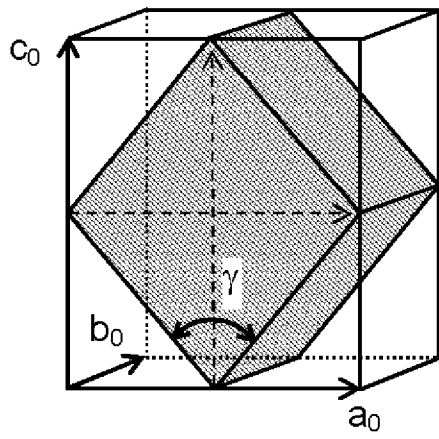
[図16B]



[Fig. 17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/187(2006.01)i, B41J2/045(2006.01)i, B41J2/055(2006.01)i,
G01C19/5621(2012.01)i, H01L41/08(2006.01)i, H01L41/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L41/187, B41J2/045, B41J2/055, G01C19/5621, H01L41/08, H01L41/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-261435 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 26 September 2001 (26.09.2001), claims; paragraphs [0001], [0027], [0087] to [0089]; fig. 2 (Family: none)	1-2 3-32
X Y	JP 04-060073 B2 (Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica), 25 September 1992 (25.09.1992), entire text; all drawings & CN 85100513 B & CN 85100513 A	1-3 4-32
X Y	JP 2001-048642 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), entire text; all drawings & US 2002/0014196 A1	1-2 3-32

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2012 (08.02.12)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-151566 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), paragraphs [0027] to [0036]; fig. 3 to 4 & US 2003/0001131 A1	1-3 4-32
Y	WO 2010/047049 A1 (Panasonic Corp.), 29 April 2010 (29.04.2010), entire text; all drawings & JP 4455678 B & US 2010/0194245 A1 & US 2011/0072900 A1 & CN 101981718 A	5-7,9-32
Y	JP 2007-266346 A (Seiko Epson Corp.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text; all drawings (Family: none)	5-7,9-32
Y	JP 2010-067756 A (Fujifilm Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraphs [0074] to [0080] (Family: none)	4,8,12,16, 20,24,28,32
A	Yiping GUO, Structure and electrical properties of trilayered BaTiO ₃ /(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ -BaTiO ₃ / BaTiO ₃ thin films deposited on Si substrate, Solid State Communications, 2009.01, Vol.149 No.1-2, p.14-17	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006402

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions described in claims 1-3 are not novel over the piezoelectric thin films respectively disclosed in document 2 (JP 04-060073 B2 (Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica) 25 September 1992 (25.09.1992), entire text, all figures) and document 4 (JP 2001-151566 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.) 05 June 2001 (05.06.2001)), paragraphs [0027]-[0036], fig. 3-4), and have no special technical feature. Therefore, claims include the following five (groups of) inventions. In this classification, the inventions described in claims 1-3, which have no special technical feature, are classified into invention 1.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006402

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

(Invention 1) Claims 1-4: A piezoelectric thin film which comprises a $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ film (wherein x represents 0.03 to 0.15 inclusive) having an orthorhombic structure and an electrode film having a face orientation of a face (110).

(Invention 2) Claims 5-8: A process for producing a piezoelectric thin film, which involves a step of forming a $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ film (wherein x represents 0.03 to 0.15 inclusive) having an orthorhombic structure on an electrode film by sputtering.

(Invention 3) Claims 9-16: A specific inkjet head equipped with a piezoelectric thin film which comprises a $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ film (wherein x represents 0.03 to 0.15 inclusive) and an electrode film; and a method for forming an image using the inkjet head.

(Invention 4) Claims 17-24: A specific angular velocity sensor equipped with a piezoelectric thin film which comprises a $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ film (wherein x represents 0.03 to 0.15 inclusive) and an electrode film; and a method for measuring an angular velocity using the angular velocity sensor.

(Invention 5) Claims 25-32: A specific piezoelectric power generation element equipped with a piezoelectric thin film which comprises a $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ film (wherein x represents 0.03 to 0.15 inclusive) and an electrode film; and a method for generating an electric power using the piezoelectric power generation element.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L41/187(2006.01)i, B41J2/045(2006.01)i, B41J2/055(2006.01)i, G01C19/5621(2012.01)i, H01L41/08(2006.01)i, H01L41/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L41/187, B41J2/045, B41J2/055, G01C19/5621, H01L41/08, H01L41/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-261435 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.09.26, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0027】, 【0087】 - 【0089】, 第2図 (ファミリーなし)	1-2 3-32
X Y	JP 04-060073 B2 (シヤンハイ インステイテユート オブ セラミクス アカデミア シニカ) 1992.09.25, 全文, 全図 & CN 85100513 B & CN 85100513 A	1-3 4-32

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.02.2012

国際調査報告の発送日

21.02.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

4M 9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-048642 A (日本特殊陶業株式会社) 2001. 02. 20, 全文, 全図 & US 2002/0014196 A1	1-2 3-32
X Y	JP 2001-151566 A (日本特殊陶業株式会社) 2001. 06. 05, 段落【0027】 - 【0036】, 第 3-4 図 & US 2003/0001131 A1	1-3 4-32
Y	WO 2010/047049 A1 (パナソニック株式会社) 2010. 04. 29, 全文, 全 図 & JP 4455678 B & US 2010/0194245 A1 & US 2011/0072900 A1 & CN 101981718 A	5-7, 9-32
Y	JP 2007-266346 A (セイコーエプソン株式会社) 2007. 10. 11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	5-7, 9-32
Y	JP 2010-067756 A (富士フイルム株式会社) 2010. 03. 25, 段落【0074】 - 【0080】 (ファミリーなし)	4, 8, 12, 16, 20 , 24, 28, 32
A	Yiping GUO, Structure and electrical properties of trilayered BaTiO ₃ /(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ -BaTiO ₃ /BaTiO ₃ thin films deposited on Si substrate, Solid State Communications, 2009. 01, Vol. 149 No. 1-2, p. 14-17	1-32

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項 1-3 に係る発明は、文献 2(JP 04-060073 B2 (シャハイ インステイユート オブ セラミクス アカデミア シニカ) 1992.09.25, 全文, 全図), 文献 4(JP 2001-151566 A (日本特殊陶業株式会社) 2001.06.05, 段落【0027】 - 【0036】, 第 3-4 図)に記載の圧電体薄膜に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。よって、請求の範囲には、以下に示す 5 の発明 (群) が含まれる。なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1-3 に係る発明は、発明 1 に区分する。

(発明 1)請求項 1-4:斜方晶構造を有する(1-x)(Na,Bi)TiO₃-xBaTiO₃ 膜(x は 0.03 以上 0.15 以下)と、(110)面方位を有する電極膜とを具備する圧電体薄膜。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第 III 欄の続き)

(発明 2)請求項 5-8:電極膜上に、斜方晶構造を有する $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜(x は 0.03 以上 0.15 以下)をスパッタリングにより形成する工程を有する圧電体薄膜の製造方法。

(発明 3)請求項 9-16: $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜(x は 0.03 以上 0.15 以下)と電極膜とを具備する圧電体薄膜を用いた所定のインクジェットヘッド及び当該インクジェットヘッドを用いて画像を形成する方法。

(発明 4)請求項 17-24: $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜(x は 0.03 以上 0.15 以下)と電極膜とを具備する圧電体薄膜を用いた所定の角速度センサ及び当該角速度センサを用いて角速度を測定する方法。

(発明 5)請求項 25-32: $(1-x)(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 膜(x は 0.03 以上 0.15 以下)と電極膜とを具備する圧電体薄膜を用いた所定の圧電発電素子及び当該圧電発電素子を用いた発電方法。